

Mangan-Chalkogenometallate der 15. Gruppe und binäre Kupfertelluride

Synthese, Strukturen, Hochdruckchemie und physikalische Eigenschaften



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Daniel Kurowski

aus Guckheim / WW

Regensburg, März 2003

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner angeleitet.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 27.03.2003

Das Kolloquium fand statt am: 17.04.2003

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. H. Krienke
1. Gutachter:	Prof. Dr. A. Pfitzner
2. Gutachter:	Prof. Dr. N. Korber
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. G. Schmeer

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde aus den Forschungsergebnissen angefertigt, die ich während meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fach Anorganische Chemie, speziell der Anorganischen Festkörperchemie, erhalten habe. Diese Arbeiten wurden im März 2000 an der Universität Siegen begonnen und ab April 2001 bis Februar 2003 an der Universität Regensburg fortgesetzt und beendet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner, der mir die Möglichkeit gegeben hat, ein interessantes Forschungsgebiet zu bearbeiten und mit vielen konstruktiven Diskussionen und Tipps, aber auch ausreichenden Freiheiten eine erfolgreiche Arbeit gewährleistet hat. Außerdem danke ich ihm für alle Hilfen auch außerhalb chemischer Fragestellungen.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. T. Nilges, der mir bei allen Fragen zum Thema Einkristallstrukturanalyse sowie anderen Fragestellungen stets behilflich war. Seine Diskussionen und Ratschläge waren eine große Hilfe zur Beendigung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn F. Truksa, der mir seit April 2001 stets hilfreich zur Seite gestanden und jede Aufgabe mit äußerster Gelassenheit präzise erfüllt hat.

Für die theoretische Behandlung einiger Probleme sowie die Bandstrukturberechnungen danke ich Herrn Dr. R. Weihrich, Frau Dr. A. C. Stückl und Herrn Dr. S. F. Matar. Für Neutronenbeugungsuntersuchungen sowie Einführung in deren Interpretation danke ich Herrn Dr. W. Kockelmann (ROTAX-Diffraktometer an ISIS), außerdem für die Möglichkeit eines einwöchigen Aufenthaltes am Rutherford Appleton Laboratory (Chilton/Oxford, UK). Für Leitfähigkeitsmessungen danke ich Herrn Prof. Dr. D. Johrendt (LMU München), für magnetische Messungen Herrn Prof. Dr. R. Pöttgen (Uni Münster) und für Experimente an einer Multi-Anvil-Apparatur Herrn Dr. H. Huppertz (LMU

München). Für die Aufnahme der ^{121}Sb -Mößbauer-Spektren gilt mein Dank Herrn Dr. H. Trill und Herrn Prof. Dr. H. Eckert (Uni Münster).

Meinen Kollegen Frau S. Reiser, Herrn J. H. Hong, Herrn W. Seidl, Herrn T. Bernert, Herrn A. Roduch, Frau Dr. K. Pfisterer, Herrn M. Reil, Herrn C. Preitschaft, Herrn D. Huttner, Herrn M. Schlosser sowie Herrn Dr. Ralph Stähler sei herzlichst für Ratschläge, Unterstützung und freundschaftliche Beziehungen gedankt.

Herrn K. G. Lange und Herrn F. Rau gebührt mein Dank für die Einführung in den Umgang mit der Hochdruckpresse und der Hochdruckchemie. Frau D. Feil danke ich für die thermoanalytischen Untersuchungen, Frau Dr. M. Andratschke für die Hilfe bei Problemen im Bereich der Röntgenbeugungsmethoden und Herrn Dr. M. Zabel, für die unterhaltsamen Stunden bei strukturellen Fragestellungen. Frau U. Schießl danke ich für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.

Allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der Universität Siegen und besonders der Universität Regensburg sei hiermit für die gute Aufnahme, die schnelle Hilfe bei Problemen aller Art und das freundliche Arbeitsklima gedankt.

Zuletzt, dafür aber besonders herzlich, gilt mein Dank meinen Eltern, die mir immer mit Ausdauer und Verständnis eine wichtige Stütze im Verlauf der Studien- und Promotionszeit waren. Vielen Dank!

**Meinen
Eltern
gewidmet**

„Die Klugen bahnen sich eigene Wege;
sie kennen versteckte neue Bahnen und gehen da,
wo noch niemand gewesen ist.“

Charles de Montesquieu

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Problemstellung.....	7
3	Experimenteller und Methodischer Teil.....	9
3.1	Chemikalienliste	9
3.2	Apparatives	10
3.2.1	Probenpräparation	10
3.2.2	Pulverdiffraktometrie	10
3.2.3	Einkristalldiffraktometrie	11
3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie	11
3.2.5	Thermoanalyse.....	12
3.2.6	Ramanspektroskopie.....	12
3.3	Spezielle Methoden	13
3.3.1	Hochdrucksynthese	13
3.3.1.1	Belt-Apparatur.....	13
3.3.1.2	Multi-Anvil-Technik mit Walker-Typ-Modul	14
3.3.1.3	Vergleich der beiden verwendeten Hochdrucktechniken.....	16
3.3.2	Neutronenbeugung.....	17
3.3.3	Leitfähigkeitsmessungen	18
3.3.4	Magnetische Messungen	19
4	Manganchalkogenometallate der 15. Gruppe	20
4.1	Einleitung	20
4.2	Literaturüberblick	20
4.3	Probenpräparation.....	21
4.4	Reversible Phasenumwandlung von MnSb_2S_4	22
4.4.1	Einleitung	22
4.4.2	Reversible Phasenumwandlung von MnSb_2S_4 : $mC28 \leftrightarrow oP28$	23
4.5	Einkristallstrukturanalyse von MnSb_2Se_4 ($mC28$)	25
4.5.1	Einleitung und Probenpräparation	25
4.5.2	Phasenanalyse	25
4.5.3	Strukturanalyse	26
4.5.4	Strukturbeschreibung und „Quasi-Isotypie-Beziehungen“	29
4.6	Kristallstrukturanalyse aus Neutronenbeugungsdaten.....	34
4.6.1	Einleitung	34
4.6.2	Diskussion der Raumtemperaturstrukturen von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)	35

4.7 Physikalische Eigenschaften der Manganchalkogenometallate	40
4.7.1 Leitfähigkeituntersuchungen an $MnPn_2Q_4$ ($Pn = Sb, Bi; Q = S, Se$).....	40
4.7.1.1 Einleitung.....	40
4.7.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	40
4.7.2 Magnetische Eigenschaften von $MnPn_2Q_4$ ($Pn = Sb, Bi; Q = S, Se$)	44
4.7.2.1 Einleitung.....	44
4.7.2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	44
4.7.3 Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Ermittlung der Magnetstruktur von $MnPn_2Q_4$ ($Pn=Sb,Bi; Q=S,Se$).....	48
4.7.3.1 Erläuterungen zur Auswertung von Neutronenpulverdiffraktogrammen und zur magnetischen Neutronenstreuung	48
4.7.3.2 Ermittlung der Magnetstrukturen von $MnPn_2Q_4$ ($Pn = Sb, Bi; Q = S, Se$).....	50
4.7.3.2.1 Ermittlung der magnetischen Elementarzelle	50
4.7.3.2.2 Aufstellung eines Modells für die magnetische Ordnung	55
4.7.3.2.3 Diskussion	58
4.7.4 Mößbauerspektroskopische Untersuchungen.....	61
4.8 Theoretische Berechnungen an $MnSb_2S_4$ und $MnSb_2Se_4$.....	63
4.8.1 Einleitung	63
4.8.2 Methoden, Näherungen und Programme	67
4.8.3 Bandstruktur und Spinzustände in $MnSb_2S_4$ ($mC28$).....	68
4.8.4 Bandstruktur und Spinzustände in $MnSb_2S_4$ ($oP28$)	71
4.8.5 Gesamtenergiewerte und magnetische Momente aus den theoretischen Berechnungen.....	76
4.8.6 Bandstruktur und Spinzustände in $MnSb_2Se_4$ ($mC28$) und Vergleich mit dem Sulfid.....	77
4.8.7 Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse	79
4.9 Zusammenfassung	80
5 Neue Ergebnisse zu $CuTe_2$.....	82
5.1 Einleitung	82
5.2 Probenpräparation.....	83
5.3 Phasenanalyse	84
5.4 Einkristallstrukturanalyse	86
5.5 Strukturbeschreibung und Diskussion	88
5.6 Physikalische Eigenschaften von $CuTe_2$	92
5.6.1 Elektronische Leitfähigkeit.....	92
5.6.2 Magnetismus.....	93
5.7 Theoretische Berechnungen zu $CuTe_2$	94
5.7.1 Einleitung	94
5.7.2 Magnetismus, Spinrentartung, Spinpolarisierung: von FeS_2 über CoS_2 zu $CuTe_2$	95

5.7.3 Die Bandstruktur von CuTe_2	97
5.7.4 Die elektronische Struktur und sich ergebende Folgerungen	98
5.7.5 Spinpolarisierungen und Magnetismus bei CuTe_2	101
5.7.6 Nullflußflächenintegrationen nach Bader	103
5.8 Zusammenfassung	105
6 Ein Beitrag zu Cu_7Te_4	106
6.1 Einleitung	106
6.2 Probenpräparation	106
6.3 Einkristallstrukturanalyse	107
6.4 Strukturbeschreibung	109
6.5 Physikalische Eigenschaften von Cu_7Te_4	112
6.5.1 Elektronische Leitfähigkeit	112
6.5.2 Magnetismus	113
6.6 Theoretische Berechnungen zu Cu_7Te_4	114
6.6.1 Einleitung	114
6.6.2 Elektronische Struktur von Cu_7Te_4	115
6.7 Zusammenfassung	120
7 Zusammenfassung	121
8 Literaturverzeichnis	124
9 Anhang	135
9.1 Definitionen	135
9.1.1 Definitionen zu Einkristallstrukturanalysen	135
9.1.2 Definitionen zu Pulverstrukturanalysen [Young 1995]	135
9.2 Daten zu Kap. 4, „Manganchalkogenometallate der 15. Gruppe“	136
9.2.1 vollständige Daten zur Einkristallstrukturanalyse von MnSb_2Se_4 (<i>mC28</i>) (<i>lst</i> -File)	136
9.2.2 GSAS Diagrammfits der Raumtemperaturverfeinerungen von MnPn_2Q_4 mit $\text{Pn}=\text{Sb, Bi}$ und $\text{Q}=\text{S, Se}$	142
9.2.2.1 MnSb_2S_4	142
9.2.2.2 MnSb_2Se_4	143
9.2.2.3 MnBi_2S_4	143
9.2.2.4 MnBi_2Se_4	144
9.2.3 GSAS Ergebnisfiles der Raumtemperaturverfeinerungen von MnPn_2Q_4 mit $\text{Pn}=\text{Sb, Bi}$ und $\text{Q}=\text{S, Se}$	144
9.2.3.1 MnSb_2S_4	145
9.2.3.2 MnSb_2Se_4	146
9.2.3.3 MnBi_2S_4	148
9.2.3.4 MnBi_2Se_4	149

9.2.4 Neutronendiffraktogramme von MnP_nQ_4 mit $P_n=\text{Sb,Bi}$ und $Q=\text{S,Se}$	152
9.2.4.1 MnSb_2S_4	153
9.2.4.2 MnSb_2Se_4	154
9.2.4.3 MnBi_2S_4	155
9.2.4.4 MnBi_2Se_4	156
9.3 Daten zu Kap. 5, „Neue Ergebnisse zu CuTe_2“	157
9.3.1 Verfeinerung der Gitterkonstanten von phasenreinem CuTe_2 aus Pulverdaten	157
9.3.2 vollständige Daten zur Einkristallstrukturanalyse von CuTe_2 (<i>lst</i> -File)	158
9.4 Daten zu Kap. 6, „Ein Beitrag zu Cu_7Te_4“	163
9.4.1 vollständige Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Cu_7Te_4 (<i>lst</i> -File)	163

1 Einleitung

Heutzutage sind viele Wissenschaftler, von Festkörperchemikern über -physiker bis hin zu Materialwissenschaftlern, damit beschäftigt, neue Materialien zu synthetisieren, zu analysieren und unter den verschiedensten Bedingungen auf ihre Eigenschaften hin zu testen. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Festkörper, z.B. die verschiedenen Arten der Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften, Piezoelektrizität, allgemein anisotrope Eigenschaften, um nur einige zu nennen, sind wichtige und oft auch notwendige Voraussetzungen für viele moderne Anwendungen, Medien oder auch Freizeitgestaltungsmöglichkeiten. Schnellere Computerchips für eine effektivere Datenerfassung und Datenauswertung, neue Handygenerationen mit immer vielseitigeren Möglichkeiten oder auch modernste Spielekonsolen wären ohne die genaue wissenschaftliche und sorgfältige Forschung auf dem Gebiet des festen Aggregatzustandes nicht herstellbar. Um aber immer fortschrittlichere Ziele erreichen zu können, ist eine solide Grundlagenforschung unabdingbar. Spezielle Eigenschaften eines Festkörpers können erst mit genauer Kenntnis der Prinzipien auf mikroskopischer und atomistischer Ebene, wie etwa Halbleitung, Ionenleitung, Magnetismus oder Strukturdefekte, erzeugt und anwendungsorientiert beeinflusst werden. Aber auch die parameterabhängigen Eigenschaften eines Festkörpers, wie Temperatur- und Druckabhängigkeit sowie synthesespezifische Modifikationsvariationen, sind wichtige Hinweise und notwendige Erkenntnisse auf dem Weg hin zu einer sehr flexiblen Gesellschaft des 21. Jahrhunderts.

Neue innovative Ansätze zur genauen Einstellung und Variation von Eigenschaften von Verbindungen sind wichtige und derzeit sehr intensiv untersuchte Voraussetzungen auf dem Weg hin zu spezifischen und leistungsfähigeren Informations- und Datenspeicherungsmedien. So werden derzeit beispielsweise magnetische Halbleiter diskutiert und entwickelt, in denen durch Anlegen von elektrischen Strömen die Spins beeinflussbar gemacht werden [Krenn 2002]. Diese Materialien sind Beispiele für das als „Spintronik“ bezeichnete Forschungsgebiet, indem nicht, wie bei Halbleitern üblich, die Manipulation der Elektronen die Eigenschaften bestimmen, sondern sogar die Orientierung der Eigenrotation dieser Elementarteilchen ausgenutzt wird [z.B. Smet 2002]. Dies ist wiederum ein Beispiel dafür, dass nur mit genauer Kenntnis von Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften hochmoderne Anwendungen möglich werden.

Ein weiteres interessantes und experimentell anspruchsvolles Forschungsgebiet ist die Hochdruckchemie. Neueste Modularten, die in enorm leistungsfähige Hydraulikpressen eingespannt werden, versprechen die Synthese von sehr harten Materialien. Es sind mit dieser Technik Verbindungen präpariert worden, die mit einer Vickers-Härte von 27.5GPa ca. 25% der Diamanthärte erreichen [Schwarz 2002], immerhin eine der härtesten bekannten Substanzen überhaupt. Interessante Anwendungsbereiche für Untersuchungen auf dem Gebiet der hohen und höchsten Drücke liegen nicht immer in der Synthese von harten, polynären Verbindungen, sondern auch in der Grundlagenforschung, wie etwa bei den Elementen. So werden immer wieder neue Hochdruckmodifikationen beschrieben und somit selbst bei den Elementen immer noch weitere neue Erkenntnisse gewonnen, wie es beispielsweise für die Mitglieder der 15. Gruppe des Periodensystems, vom Phosphor bis zum Bismut, kürzlich beschrieben wurde [Häussermann 2003].

Alle diese neuen Entwicklungen und wichtigen grundlegenden Details haben jedoch immer zwei miteinander zu vereinbarende Voraussetzungen: die genaue Kenntnis über bereits bekannte Verbindungen und den Einsatz bzw. die Anwendung modernster Synthese- und Modifikationstechniken als auch Untersuchungs- und Beschreibungsmöglichkeiten.

2 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Synthesemöglichkeiten sowie physikalische und strukturabhängige Eigenschaften von Chalkogenometallaten der 15. Gruppe des Periodensystems mit der nominellen Zusammensetzung $\ddot{U}MP_nQ_4$ ($P_n = \text{Sb, Bi}$ und $Q = \text{S, Se}$) untersucht werden. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf Mangan als Übergangsmetall ($\ddot{U}M$) gelegt, da dieses mit seiner halbbesetzten d-Schale und vergleichsweise großen Reaktivität innerhalb der ersten $\ddot{U}M$ -Periode interessante magnetische und elektrische Eigenschaften für die Produkte erwarten lässt. Zwischen der kürzlich dargestellten und charakterisierten monoklinen Modifikation von MnSb_2S_4 [Pfitzner 2000, Kurowski 2000] und der seit längerer Zeit bekannten orthorhombischen Variante [Bente 1989] sollte ein Zusammenhang hergestellt und mögliche Transformationen ineinander untersucht werden. Hierfür wurden Hochdrucksynthesetechniken eingesetzt, um die standardmäßigen Reaktionsbedingungen auf den Bereich hoher Drücke auszudehnen. Neben der Strukturanalyse möglicher neuer Verbindungen galt es, durch den Einsatz einer Vielzahl von unterschiedlichen Sonden nähere Erkenntnisse über die zu erwartenden magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser sowie schon bekannter Verbindungen [z.B. Lee 1993] zu erhalten. Als Untersuchungsmethoden sollten hier neben den zur Phasenanalyse sowie Kristallstrukturanalyse eingesetzten unterschiedlichen Techniken der Röntgenbeugung beispielsweise die Messung der Gleichstromleitfähigkeit, die Messung der magnetischen Suszeptibilität, die Mößbauer-Spektroskopie sowie die Neutronenbeugung zur Aufklärung benutzt werden. Dabei sollte mit der Neutronenbeugung hauptsächlich geprüft und ermittelt werden, ob die manganhaltigen Chalkogenometallate eine Magnetstruktur unterhalb einer bestimmten Ordnungstemperatur aufweisen und welche Form diese dann annimmt. Durch theoretische Berechnungen zum Beispiel der Bandstrukturen und der DOS (Density of States) sollten für die einzelnen Substanzen einerseits die experimentell ermittelten Daten bestätigt und andererseits ein genaueres Bild der elektronischen Strukturen gewonnen werden. Diese sind eine elementare Grundlage für das Verständnis von Verbindungen und geben damit Hinweise für mögliche Modifizierungen hin zu anwendungsspezifischen Eigenschaften.

Im zweiten Teil der Arbeiten sollten nähere Untersuchungen an binären Kupfertelluriden unternommen werden. Einige in der Literatur kontrovers diskutierte Probleme sollten mit neuen Untersuchungsmöglichkeiten geklärt werden. So war es ein Ziel dieser Arbeit, durch neue Hochdrucktechniken erstmals eine phasenreine Probe des im Pyrit-Typ kristallisierenden CuTe_2 zu erhalten. Die Kristallstruktur dieser Verbindung, die bislang nur aus Pulverdaten bekannt war, sollte an Einkristallen verifiziert werden. Für CuTe_2 sowie das ebenfalls zu untersuchende Cu_7Te_4 war eine genauere Aufklärung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften mittels der vorher angeführten Untersuchungstechniken sowie durch theoretische Berechnungen ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Angesichts der heute vielfach dargestellten, kompliziert aufgebauten Telluride und Polytelluride, wie beispielsweise $\text{NaBa}_6\text{Cu}_3\text{Te}_{14}$ [Zhang 1995b], in dem erstmals beschriebene $[\text{Cu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{9-}$ -Cluster über so genannte sekundäre Te-Wechselwirkungen von $3.262(2)\text{\AA}$ miteinander verbunden werden, ist es umso wichtiger und interessanter sich mit eher einfachen Strukturen zu beschäftigen. Erst mit Kenntnis der grundlegenden Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen solcher Substanzen lassen sich neue Verbindungen möglicherweise vorhersagen und richtig charakterisieren.

3 Experimenteller und Methodischer Teil

3.1 Chemikalienliste

Zur Präparation aller in dieser Arbeit diskutierten Substanzen wurden die folgenden Elemente bzw. Verbindungen in den angegebenen Reinheiten eingesetzt. Nachbehandlungen zur Reinigung bzw. eigene Herstellung von Edukten werden gesondert beschrieben.

Tab. 3.1: Spezifikation und Hersteller der eingesetzten Edukte

Substanz	Form	Hersteller	Reinheit
Antimon	Shots, 1-3 mm	ChemPur	99,999 % (Metal basis)
Antimonselenid	Präparation s. unten		
Antimonsulfid		Riedel de Haën	chem. rein
Antimontellurid	Präparation s. unten		
Arsen	Plättchen	AlfaAesar	99,999 % (Metal basis)
Bismut	Shots	Johnson Matthey	m5N+
Kupfer	Shots, 4-6 mm	AlfaAesar	99,999 %
Mangan	Pulver	AlfaAesar	325 mesh
Manganselenid	Präparation s. unten		
Mangansulfid	Präparation s. unten		
Mangantellurid	Präparation s. unten		
Schwefel	Plättchen	Riedel de Haën	99,999 %
Selen	Shots 4-6 mm		99,999 %
Tellur	Shots 1-2 mm	AlfaAesar	99,9999 %

Arsen wurde durch Sublimation (Temperaturgradient 573 K \rightarrow 298 K) in einer Glasampulle in einem Röhrenofen von oberflächlich anhaftenden Oxiden befreit. Die Lagerung erfolgte in einem mit Argon gespülten Schlenk-Gefäß in einer Glove-Box. Kupfer wurde in einem Röhrenofen bei 873K und kontinuierlichem Regeneriergasstrom (90% Ar, 10% H₂) von Oxidspuren gereinigt und anschließend unter Argon gelagert. Die Herstellung und Reinigung von grünem α -MnS erfolgte nach Brauer [Brauer 1981]. Manganselenid und Mangantellurid wurden aus den entsprechenden Elementen durch Tempern bei je-

weils 1273 K innerhalb einer Woche dargestellt. Antimonselenid und Antimontellurid wurden durch stöchiometrische Einwaage der Elemente in evakuierte Quarzampullen, langsames Aufheizen auf 923 K und nach Homogenisieren erneutem Tempern bei 923 K innerhalb einer Woche dargestellt.

3.2 Apparatives

3.2.1 Probenpräparation

Für die meisten im Folgenden beschriebenen Verbindungen kam die fest-fest Synthese in ausgeheizten und evakuierten Quarzampullen zum Einsatz. Zur Einwaage der Edukte wurde eine Analysenwaage (Fa. Kern, Ablesegenauigkeit ± 0.1 mg) verwendet, die befüllten Quarzampullen über einen Vakuumrechen evakuiert ($< 10^{-4}$ bar) und mittels eines Sauerstoff-Wasserstoff-Gebläsebrenners abgeschmolzen. Zum Heizen der Reaktionsmischungen (Aufschmelzen oder Tempern) wurden Röhrenöfen bzw. Muffelöfen (Fa. Heraeus) mit teilweise programmierbaren Temperaturreglern (± 1 K) benutzt. Die Synthese der Substanzen erfolgte teilweise durch Aufschmelzen, anschließendes Homogenisieren und Tempern und andererseits nur durch Tempern kurz unterhalb des Schmelzpunktes. Beiden Reaktionswegen ist aber der Abbruch der Reaktion durch Abschrecken in Eiswasser zur Stabilisierung eventuell auftretender Hochtemperaturprodukte gemeinsam. Ein Teil der Synthesen erfolgte aber auch durch zusätzliche Variation des Druckes. Eine nähere Beschreibung der verwendeten Systeme und Materialien wird in Kapitel 3.3.1 gegeben.

3.2.2 Pulverdiffraktometrie

Für Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Proben kamen ein D5000 (Fa. Siemens) und ein STADIP Pulverdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie) zum Einsatz. Als Röntgenstrahlung diente in allen Fällen Cu $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598$ Å), welche jeweils durch einen Germanium-Einkristall monochromatisiert wurde. Die Geräte wurden in Transmissionsgeometrie betrieben und mittels eines linearen ortsempfindlichen Detektors die Reflexintensitäten in einem 2θ -Bereich von ca. 10 - 90° bestimmt. Standardmäßige

Messzeiten lagen zwischen 45 Minuten und mehreren Stunden. Die Proben wurden wahlweise in Glas- oder Quarzmarkröhrchen in verschiedenen Durchmessern (evtl. mit Quarzpulver verdünnt) oder auf Flachbettträgern (Mylarfolie, Baysilone zur Fixierung) präpariert. Als externer Standard wurde Silizium eingesetzt. Die Indizierung der erhaltenen Reflexe und die anschließende least squares Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden mit dem Programmpaket Win-X^{POW} [Vers. 1.08, Stoe 2000] durchgeführt.

3.2.3 Einkristalldiffraktometrie

Die Messung der Reflexintensitäten von Einkristallen wurde auf zwei verschiedenen Systemen durchgeführt. Üblicherweise erfolgte die Datensammlung mit einem **Image Plate Diffraction System** (IPDS, Fa. Stoe & Cie) oder einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit einem Szintillationszähler als Detektor. An beiden Geräten kam monochromatisierte Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator) zum Einsatz. Zur numerischen Absorptionskorrektur der experimentellen Daten kam nach Optimierung der Kristallformbeschreibung durch das Programm X-SHAPE [Vers. 1.06, Stoe 1999a] das Programm X-RED [Vers. 1.19, Stoe 1999b] zur Verwendung. Diese Optimierung wurde bei IPDS-Datensätzen unter Verwendung symmetrieäquivalenter Reflexe (Equivalents) und bei CAD4-Datensätzen auf Basis von Ψ -Scans durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte bei allen beschriebenen Strukturen mit Hilfe direkter Methoden durch das Programm Shelxs [Sheldrick 1997], während die Strukturverfeinerung mit dem Programmpaket Shelxl 97 [Sheldrick 1997] vorgenommen wurde. Die Visualisierung aller in dieser Arbeit diskutierten Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond [Vers. 2.1e, Brandenburg 2001].

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und Morphologiebetrachtungen wurden mit einem Cam Scan 44 der Firma EOS durchgeführt. Qualitative und quantitative Analysen wurden sowohl mit einem energiedispersiven (EDX), als auch einem wellenlängendispersiven Detektorsystem (WDX, $\pm 2\%$ Genauigkeit) angefertigt. Zusätzlich stand ein DSM 950 (Fa. Zeiss) mit einer EDX-Apparatur QX2000 (Fa. Link) zur Verfügung.

Die zur qualitativen oder quantitativen Analyse benutzen Kristalle wurden mit Nujol-Öl und n-Heptan gereinigt und auf elektrisch leitenden Probenträgern fixiert.

3.2.5 Thermoanalyse

Thermoanalytische Untersuchungen wurden mit einem LINSEIS L62 (DTA)- und einem DSC7-Messsystem (DSC, Firma Perkin Elmer) durchgeführt. Zur Datenaufbereitung von DTA und DSC-Daten wurde das LINSEIS Programmpaket [Linseis 1991] verwendet. Für die DTA-Messungen wurde die zerkleinerte Probensubstanz in Quarzampullen von 3 mm Außendurchmesser und 1 cm Länge eingeschmolzen und gegen Al_2O_3 als Standard vermessen. Die Heizrate betrug jeweils 5 K/min. Alle in dieser Arbeit angegebenen Schmelz- bzw. Phasenumwandlungstemperaturen beziehen sich auf die entsprechenden Onset-Werte der thermischen Effekte (entsprechende Abweichungen werden angegeben). Des weiteren wurden DTA-Untersuchungen mit einem TMA 92 16.18 (Fa. Setaram) ausgeführt.

3.2.6 Ramanspektroskopie

Ramanspektren ausgewählter Proben (eingeschmolzen in Glas- oder Quarzkapillaren) wurden mit einem Bruker RFS100/S-Fouriertransform-Ramanspektrometer unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, Laserleistungen zwischen 20-100 mW) detektiert. Die Messungen erfolgten in Reflexion mit einer stickstoffgekühlten Germanium-Photodiode als Detektor. Durch Aufnahme von mindestens 100 Scans/Messung konnte das Signal-Rausch-Verhältnis optimiert werden. Die Wellenzahlgenauigkeit wird mit $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Ausgewertet und visualisiert wurden die Spektren mit dem Programm Opus [Opus 1996].

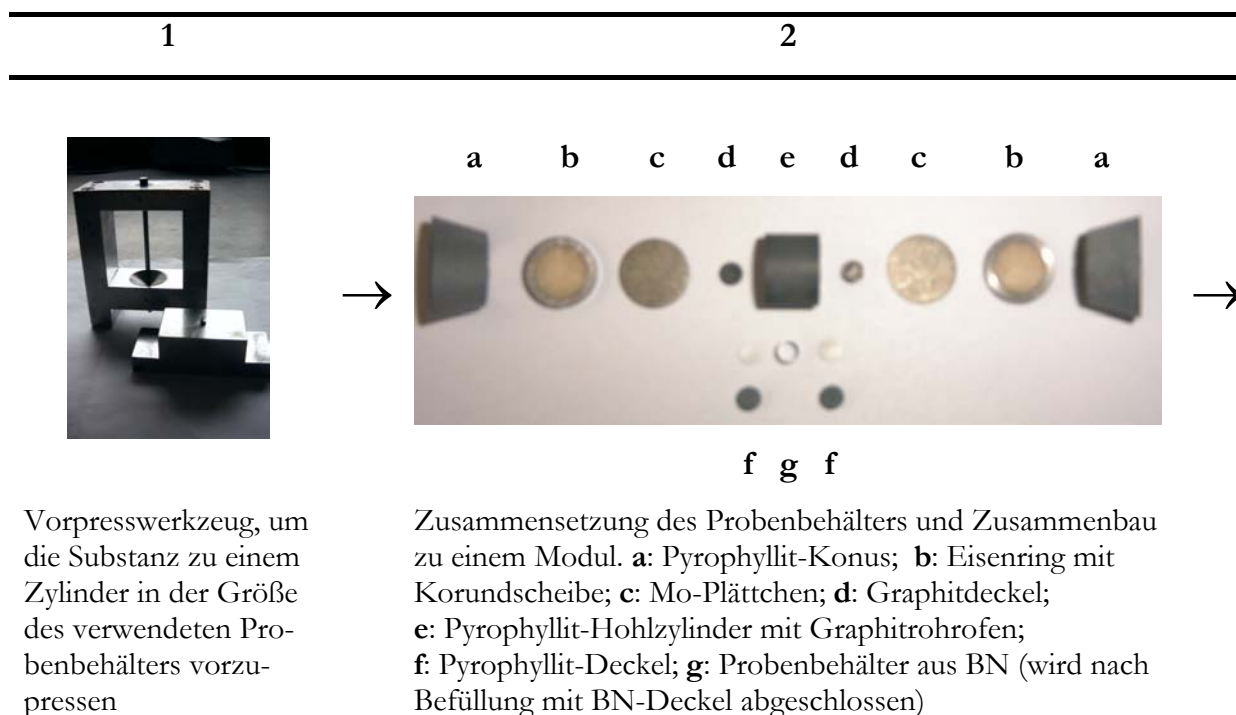
3.3 Spezielle Methoden

3.3.1 Hochdrucksynthese

Die Variation des Drucks ermöglicht es, die in Festkörpersynthesen standardmäßigen Parameter, die Temperatur und Zusammensetzung, um eine weitere Variable zu erweitern und somit die Synthese von neuen Materialien mit interessanten Eigenschaften voranzutreiben. Heute steht eine Vielzahl von Hochdruck-Präparationstechniken zur Verfügung. Von einfachen Autoklaven, Zylinderstempel-Pressen, Belt-Apparaturen und Multi-Anvil-Pressen bis zu Diamantstempelzellen gibt es die verschiedensten Geräte, die im erreichbaren p - T -Bereich sowie den Probenmengen teilweise stark voneinander differieren. Für die Untersuchungen wurden die folgenden zwei Techniken der Hochdrucksynthese eingesetzt

3.3.1.1 Belt-Apparatur

Abb. 3.1 gibt in einer Bilderfolge die Probenvorbereitung, Präparation und Aufbau des modifizierten Belt-Moduls und sowie der verwendeten Presse wieder. Für eine genauere Beschreibung der Materialien und der Eigenschaften siehe Range et al. [Range 1975].



3

4

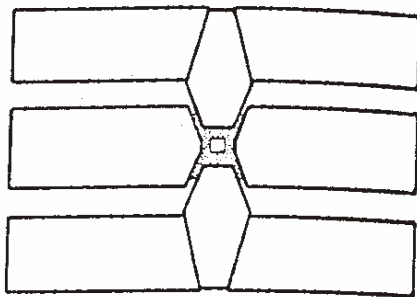
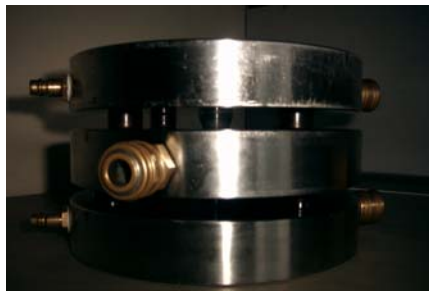


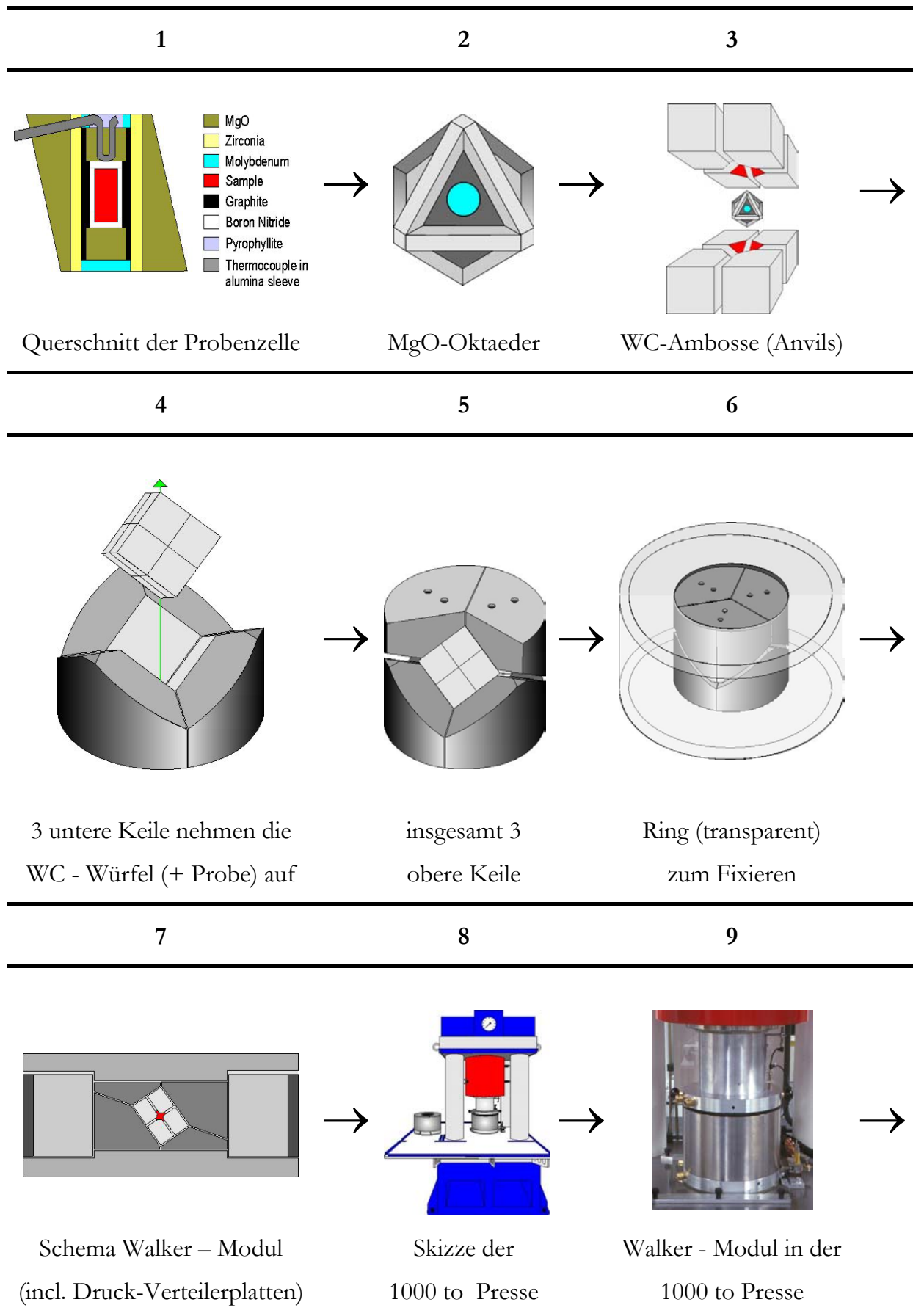
Foto des zusammengebauten Moduls der Belt-Druckapparat und ein schematischer Querschnitt, aus dem die Einwirkung der Hartmetall-Druckstempel auf die Probe erkennbar ist.

Bild der verwendeten Presse. Im Hintergrund ist das Steuergerät und der Generator zur Temperaturerzeugung und -regelung zu erkennen.

Abb. 3.1: Bilderserie zur Probenpräparation, zum Aufbau der Belt-Druckapparat und der verwendeten Presse für Hochdrucksynthesen.

3.3.1.2 Multi-Anvil-Technik mit Walker-Typ-Modul

Eine weitere Möglichkeit zur Hochdruckerzeugung ist die Multi-Anvil-Technik [Ito 1984, Rubie 1999]. Die folgende Bilderserie (Abb. 3.2) gibt schematisch die Vorbereitung einer Probe sowie den Aufbau des verwendeten modifizierten Walker-Typ-Moduls [Walker 1990, 1991; Huppertz 2001] und eine Ansicht der verwendeten 1000 to Presse wieder.



10



11



Ansichten der 1000 to Presse aus zwei Richtungen mit Walker - Modul (unter Druck)

Bilder und Graphiken übernommen mit freundlicher Genehmigung von
Dr. Hubert Huppertz von <http://skuld.cup.uni-muenchen.de/ac/huppertz/>

Abb. 3.2: Bilderserie zur Probenpräparation, zum Aufbau des modifizierten Walker-Typ-Moduls und der verwendeten 1000to Presse zur Hochdrucksynthese.

Eine genauere Beschreibung der Präparation sowie der eingesetzten methodischen Besonderheiten werden bei der Diskussion der Einkristallstruktur von Pyrit-verwandtem CuTe_2 (vgl. Kap. 5.2) gegeben.

3.3.1.3 Vergleich der beiden verwendeten Hochdrucktechniken

Beide Techniken stellen unterschiedliche Anforderungen an die verwendeten Apparaturen und bieten Synthesemöglichkeiten innerhalb bestimmter Druck- und Temperaturbereiche. Mit der Belt-Technik können – abhängig von Material und Presse – Drucke bis zu 8 GPa erzeugt werden. Dabei wird eine vorbereitete Probe (s. Bilder 1 und 2 in Abb. 3.1) in einer Matrix aus Hartmetall eingesetzt (vgl. Bild 3 in Abb. 3.1) und anschließend über konische

Hartmetall-Stempel komprimiert. Diese Stempel werden von einer hydraulischen Presse bewegt (s. Bild 4 in Abb. 3.1). Je nach eingesetzten Probenbehältern können dann Temperaturen bis 1270K (Pyrophyllit) oder ca. 2000K (Bornitrid) angelegt werden. Die Probenvorbereitung, das Experiment selbst (natürlich abhängig von der gewählten Reaktionsdauer) und das Öffnen des Probenbehälters zur Produktentnahme sind mit einem relativ geringen Zeitaufwand verbunden. Bei einer Multi-Anvil-Apparatur ist dieser Zeitraum aufgrund der komplizierteren Probengeometrie (s. Bilder 1 und 2 in Abb. 3.2) und der aufwendigeren Montage des Walker-Typ Druck-Moduls (s. Bilder 3 bis 7 in Abb. 3.2) wesentlich länger anzusetzen. Auch die Probenmengen sind hier geringer als bei der Belt-Technik und außerdem noch abhängig von den Reaktionsdrücken (12mm³ bei 4-10 GPa bis 1mm³ bei 22-26 GPa [Rubie 1999]). Hier kann nur durch größere Apparaturen und Pressen eine Zunahme des Probenvolumens erreicht werden. Dieser Nachteil wird jedoch durch die deutlich höheren erreichbaren Reaktionstemperaturen (bis 3100K) und Reaktionsdrucke (bis 26 GPa) kompensiert. Diese Bedingungen erlauben eine weitergehende Synthesekapazität im Bereich der Hochdruckchemie.

3.3.2 Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden am ROTAX-Neutronenpulverdiffraktometer [ROTAX, Kockelmann 2000] am Rutherford Appleton Laboratory (RAL) in Chilton/Oxford (England) durchgeführt. Die benötigten Neutronen werden hierfür in der ISIS-Spallationsquelle [ISIS] erzeugt. Nähere Angaben zur ISIS-Neutronenquelle sowie zum Aufbau und den Geräteparametern des eingesetzten ROTAX-Diffraktometers können im Internet nachgelesen werden [ISIS, ROTAX].

Bei diesem Gerät handelt es sich um ein **Time-of-flight** (TOF)-Diffraktometer hauptsächlich für polykristalline Proben. Das Messprinzip beruht darauf, dass die Flugzeiten der Neutronen (zwischen dem Moderator (Methan) und den jeweiligen Detektoren) ihrer Wellenlänge proportional sind. Aufgrund der Beugung der Neutronen an den Netzebenen der Proben variieren die Flugzeiten. Abb. 3.3 gibt die Rohdaten der Neutronenbeugung als Ort-Zeit-Auftragung wieder. Die Senkrechte ist hierbei die Zeit-Achse, in der die gebeugten Neutronen mit der gleichen Flugdauer separate Linien erzeugen. Diese Linien entsprechen jeweils einem *d*-Wert, was im Folgenden näher erklärt wird. Die Waagrechte

entspricht der Detektorbreite. Aufgrund der feststehenden Detektoren (als Bank bezeichnet) und den dadurch konstanten 2θ -Bereichen können die Beziehung $L = v \cdot t$ (Flugweg L (Moderator-Probe-Detektor), Geschwindigkeit v und Flugzeit t der Neutronen), die Bragg'sche-Gleichung $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ sowie die de'Broglie-Beziehung $m_n v = \frac{h}{\lambda}$ (m_n = Neutronenmasse)

kombiniert und zur Berechnung der d -Werte umgeformt werden [Willis 1994]. Die entsprechende Gleichung hat nach Einsetzen der bekannten Werte für die Planck-Konstante h und der Neutronenmasse m_n folgende Form (in

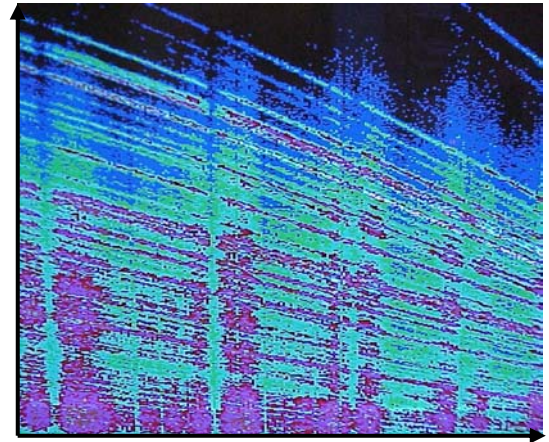
Klammern jeweils die Einheiten): $t(\mu s) = 505.56 \cdot L(m) \cdot d(\text{\AA}) \cdot \sin \theta$.

Details zur Auswertung der Diffraktogramme und zur Aufklärung der Magnetstruktur der untersuchten Verbindungen finden sich in Kapitel 4.7.3.

3.3.3 Leitfähigkeitsmessungen

Um Gleichstromleitfähigkeiten zu bestimmen, werden die zu untersuchenden Verbindungen (zu Tabletten gepresst) mit Leitsilber kontaktiert, auf einem temperierbaren Kaltkopf fixiert und in einem Heliumkryostaten gekühlt. Die Probe wird dann konstant von einem Strom (mA-Bereich, Keithley 2400 Sourcemeter) durchflossen und die abfallende Spannung gemessen (Keithley 2184 Nanovoltmeter). Aus der gemessenen Spannung und den Probenabmessungen (Abschätzung unter einem Mikroskop) sind Leitfähigkeit bzw. die spezifische Leitfähigkeit ermittelbar. Als Messprogramm wurde Leitmess 2.5 [Leitmess] verwendet. Zur Messung werden Solltemperaturen eingestellt, die jeweiligen Spannungen

Flugzeit v



Detektorbreite

Abb.3.3: Ort-Zeit-Diagramm für eine MnSb_2Se_4 -Neutronenbeugungsuntersuchung. **Senkrecht:** In Flugdauer separierte Neutronen (d -Wert abhängig). **Waagrecht:** Detektorbreite.

gemessen und in unterschiedlichen Temperaturschritten weitere Fixpunkte angefahren. Probeninhomogenitäten werden dabei durch ständiges Umpolen des Stroms herausgemittelt. Die Spannungen können dann bei konstanter Stromstärke in die Widerstände ($R=U/I$) und die Leitfähigkeiten ($S=1/R$) umgerechnet werden. Zur Erfassung der Abhängigkeiten dieser Größen von der Probenform werden die jeweiligen spezifischen Werte aus Leiterlänge l und Leiterquerschnitt A berechnet (spezifischer Widerstand $\rho = \frac{U \cdot A}{I \cdot l}$, spezifische Leitfähigkeit $1/\rho = \sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A}$).

3.3.4 Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der untersuchten Verbindungen wurden an der Uni Münster mit einem MPMS Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice (SQUID)-Magnetometer der Fa. Quantum Design bestimmt. Die Proben werden jeweils in Quarzkapillaren eingebracht und auf einem Probenhalter fixiert. Die Substanzen werden ohne magnetisches Feld abgekühlt (**z**ero **f**ield **c**ooling, zfc) und anschließend unter Einwirkung von magnetischen Feldern unterschiedlicher Flussdichte langsam aufgeheizt. Genauere Angaben zu den Messbedingungen und Einwaagen finden sich in den Kapiteln 4.7.2, 5.6.2 bzw. 6.4.2.

4 Manganchalkogenometallate der 15. Gruppe

4.1 Einleitung

Chalkogenometallate der verschiedensten Zusammensetzungen sind in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung gewesen, aufgrund der vielfältigen interessanten physikalischen Eigenschaften. Mit den Darstellungsweisen variieren dabei die Arten der ausgebildeten Baueinheiten. Die am häufigsten angewendeten Syntheseprinzipien zur Präparation von Chalkogenometallaten sind die Hydrothermalsynthese und die Synthese in Salzschnmelzen unterschiedlichster Art („reactive flux“). Der folgende kurze Überblick über Ergebnisse der in dieser Arbeit nicht angewendeten Synthesemethoden zeigt anhand weniger Beispiele die Vielfalt der möglichen Substanzen.

4.2 Literaturüberblick

In den letzten Jahren wurde auf dem Gebiet der Chalkogenometallate eine Vielzahl neuer Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert. Ein dabei häufig angewendetes Hilfsmittel zur Stabilisierung dieser neuen Substanzen wurde in der Verwendung von organischen Aminen gefunden, die eine strukturdirektierende Wirkung besitzen und teilweise auch als Abstandhalter in neuen netzartigen Strukturen fungieren. Eine Reihe von Manganthioantimonaten wurde durch den Einbau von Alkylaminen präpariert und wohl erst auf diesem Wege überhaupt zugänglich gemacht. Diese zeichnen sich durch eine vielfältige Gestaltungsvariation der grundlegenden Chalkogenoantimonat-Gerüste aus [Schur 1999]. Eine interessante Verbindungsklasse bilden die Substanzen der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$, wobei L verschiedene, an das Mangan koordinierte Alkylamine darstellt. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen werden durch eine aus Mn-, Sb- und S-Atomen aufgebaute Maschenstruktur dominiert. Die organischen Amine setzen sich dabei zur Stabilisierung in den entstehenden Maschen fest. Eine Ausdehnung dieser Untersuchungen auf Substanzen mit Ni oder Co als Übergangsmetall erweist sich ebenfalls als ein viel versprechendes Arbeitsgebiet, auf dem einige interessante Verbindungen beispielsweise von Stähler [Stähler 2002] auf hydrothermale Weg synthetisiert und anschließend strukturell charakterisiert wurden. Bekannt ist, dass Chalkogenometallate unter hydrothermalen Be-

dingungen und entsprechenden Reaktionsumgebungen zu einer Kondensation zu größeren Baueinheiten neigen. Dies wird in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ eindrucksvoll durch einen aus 60 Atomen bestehenden Ring bestätigt. Ein weiteres interessantes Beispiel ist die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{As}_{12}\text{Se}_4 \cdot 12 \text{ NH}_3$, in der ein $\text{As}_{12}\text{Se}_4^{+}$ -Käfig auftritt [Grothe 2003]. Die zur Präparation angewendete Methode, bei der As_4Se_4 durch eine Na-Lösung in flüssigem NH_3 reduziert und das Produkt durch Zugabe von CoBr_2 ausgefällt wird, ist eine weitere Zugangsmöglichkeit zu Chalkogenometallaten mit neuartigen Baueinheiten. Diese wenigen Beispiele aus dem umfangreichen Gebiet der Chalkogenometallate mit unterschiedlichen Übergangsmetall-Gegenionen zeigen die große Strukturvielfalt dieser Substanzen an. Aufgrund der enormen Variationsmöglichkeiten bei der Synthese unter hydrothermalen Bedingungen aber auch in Salzschnmelzen durch den Einbau unterschiedlicher Moleküle einerseits oder Wechsel der verwendeten Salzkomponenten andererseits, kann man in Zukunft mit einer Reihe weiterer Substanzen in diesem Forschungsgebiet rechnen.

4.3 Probenpräparation

Die Präparation der Substanzen erfolgte für alle Untersuchungen, die in diesem Kapitel diskutiert werden, aus binären Manganchalkogeniden und binären Antimon- bzw. Bismutchalkogeniden. Nach jeweils einer Aufschmelzphase wurden die Verbindungen bei unterschiedlichen, unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes liegenden Temperaturen mehrere Tage bis Wochen getempert. In dieser Temperphase wurde mindestens einmal homogenisiert. Die Temperaturen (in Klammern sind die aus thermoanalytischen Untersuchungen ermittelten Schmelztemperaturen angegeben) lagen dabei für MnSb_2S_4 bei 763 K (813 K), für MnSb_2Se_4 bei 793 K (933 K), für MnBi_2S_4 bei 1023 K (1082 K) und für MnBi_2Se_4 bei 973 K (1028 K). Für die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden größere Ansätze ($\approx 10\text{g}$) dargestellt, die im Verlauf der Temperzeit mehrere Male homogenisiert werden mussten. Die Hochdruckpräparationen werden in den jeweiligen Kapiteln gesondert aufgeführt.

4.4 Reversible Phasenumwandlung von MnSb_2S_4

4.4.1 Einleitung

Die Anwendung von Druck auf eine Verbindung führt häufig zu Phasentransformationen. Dabei bezeichnet der Begriff Phasenumwandlung eine Verschiebung von Atomen innerhalb einer Kristallstruktur relativ zu anderen Atomen [Liebau 1983], die möglicherweise Auswirkungen auf die elektronischen oder magnetischen Eigenschaften der Substanz haben können. In der Literatur gibt es zahlreiche Ansätze zur Charakterisierung von Phasenumwandlungen, die beispielsweise aus phänomenologischen oder auch kristallchemischen Kriterien heraus formuliert wurden. Eine ausführliche und vergleichende Zusammenstellung über die Einteilung sowie Mechanismen von Phasenumwandlungen gibt Liebau [Liebau 1983]. So können Phasentransformationen auch umgekehrt werden und somit reversibel zwischen Niederdruck- und Hochdruckmodifikation variiert werden. In der Regel führt eine Steigerung des Druckes bei konstant gehaltener Temperatur ausgehend von der Normaldruckphase in die Hochdruckvariante. Eine Temperaturerhöhung bei konstantem Druck wandelt die Hochdruckmodifikation wieder in die Normaldruckform um [Range 1976]. Die unter hohem Druck synthetisierten Verbindungen lassen sich durch Abschrecken metastabil unter Normalbedingungen fassen, wobei aber nicht vollständige Sicherheit bestehen kann, dass Hochdruckphase und abgeschreckte, metastabile Phase ununterscheidbar sind. Eine Rücktransformation oder Zwischenphasenbildung kann nicht ausgeschlossen werden. Ausführlich untersucht worden sind die druckinduzierten Phasenumwandlungen von binären Chalkogeniden MX ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); eine Übersicht dazu wird von Schwarz [Schwarz 1992] gegeben. So wandelt sich beispielsweise Mangansulfid, welches zur Synthese von MnSb_2S_4 und anderen Verbindungen in dieser Arbeit eingesetzt wurde, von der Zinkblendestruktur unterhalb 1 GPa in die NaCl-Struktur und bei 10 GPa in die NiAs-Struktur um. Dies ist ein Beispiel für die so genannte Druck-Koordinationsregel, nach der sich die Koordinationszahl wenigstens eines Elementes bei einer druckinduzierten Phasentransformation erhöht. Aber auch im Bereich ternärer und quaternärer Verbindungen gibt es Untersuchungen zu druckabhängigen Kristallstrukturänderungen, wie etwa die unter Hochdruck entstehen-

den, im Spinelltyp kristallisierenden ZnIn_2S_4 oder MnIn_2Se_4 [Berand 1996a] oder davon durch teilweise Substitution abgeleitete quaternäre Varianten [Berand 1996b].

4.4.2 Reversible Phasenumwandlung von MnSb_2S_4 : $mC28 \leftrightarrow oP28$

Im Rahmen eigener Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von MnSb_2S_4 ($mC28$) [Kurowski 2000, Pfitzner 2000], eine Verbindung des HgBi_2S_4 -Typs [Mumme 1980], konnte ab 3 GPa und 1073 K (BN-Tiegel) eine Phasentransformation in eine orthorhombisch kristallisierende Modifikation beobachtet werden. Dabei wurde durch fest-fest-Reaktion gebildetes, monoklines MnSb_2S_4 in einer Belt-Apparatur (s. Kap. 3.3.1.1) unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt. Eine Indizierung und Verfeinerung der entstandenen Hochdruckphase zeigt, dass diese Verbindung mit der auf hydrothermale Wege von Bente et al. [Bente 1989] dargestellten Variante identisch ist. Tab. 4.1 stellt die aus Röntgenpulveruntersuchungen ermittelten Gitterkonstanten für die gefundene Hochdruckphase sowie die durch Einkristalluntersuchungen bestimmten Werte von MnSb_2S_4 ($oP28$) und MnSb_2S_4 ($mC28$) gegenüber. Dabei ist die Übereinstimmung zwischen Hochdruckmodifikation und MnSb_2S_4 ($oP28$) klar zu erkennen.

Tab. 4.1: Vergleich der Gitterkonstanten von MnSb_2S_4 ($mC28$), der daraus gebildeten Hochdruckphase und MnSb_2S_4 ($oP28$). Hochdruckphase und orthorhombisches Manganantimonsulfid sind im Rahmen der Standardabweichung identisch.

	MnSb_2S_4 ($mC28$) [Kurowski 2000, Pfitzner 2000]	Hochdruckphase	MnSb_2S_4 ($oP28$) [Bente 1989]
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)	$Pnam$ (Nr. 62)	$Pnam$ (Nr. 62)
Gitterkonstanten			
a	12.747(3) Å	11.453(3) Å	11.459(5) Å
b	3.799(1) Å	14.340(6) Å	14.351(8) Å
c	15.106(3) Å	3.8216(8) Å	3.823(2) Å
β	113.91(3)°		
V	668.7(3) Å ³	627.6(4) Å ³	628.7(1) Å ³
Z	4	4	4

Die Rücktransformation lässt sich analog der oben erwähnten Regel durch Temperaturänderung bei konstantem Druck ebenfalls bestätigen. So kann aus der unter Hochdruckbedingungen erzeugten orthorhombischen Phase durch Tempern bei 763K in einer evakuierten Quarzampulle innerhalb einer Woche wieder die monokline Ausgangsverbindung erhalten werden. Die 2-dimensional aufgebaute Struktur von MnSb_2S_4 (*mC28*), in der kantenverknüpfte MnS_6 -Oktaederstränge über SbS_{3+n} -Einheiten zu Schichten verbunden und diese Schichten durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen (nicht-bindende WW, $d(\text{Sb-S}) > 3.1 \text{ \AA}$) entlang [001] gestapelt werden, wird durch die Druckeinwirkung in eine 3-dimensionale Struktur überführt. In MnSb_2S_4 (*oP28*) werden charakteristische Oktaederdoppelstränge in Form einer hexagonalen Stabpackung 3-dimensional verknüpft. Die Abstände der Sb-S-Bindungen betragen dabei ca. 2.6 \AA . Abb. 4.1 gibt schematisch den Verlauf der reversiblen Phasenumwandlung von MnSb_2S_4 von *mC28* nach *oP28* wieder. Dabei sind die jeweils nötigen Reaktionsbedingungen mit angegeben.

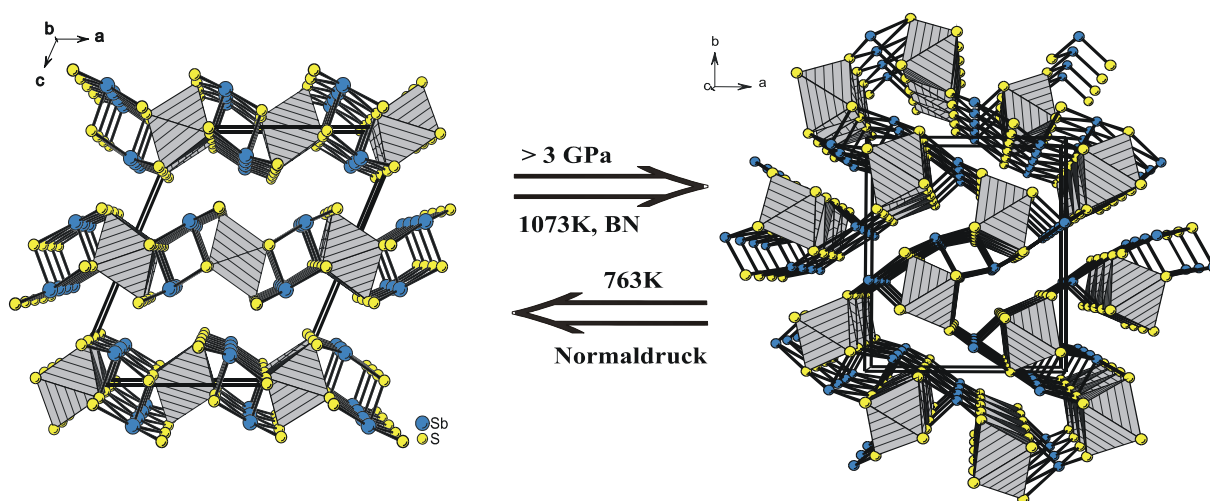


Abb. 4.1: Reversible Phasenumwandlung von MnSb_2S_4 (*mC28*, Blick entlang [010], **links**) nach MnSb_2S_4 (*oP28*, Blick entlang [001], **rechts**). Die Reaktionsbedingungen sind an den Pfeilen wiedergegeben.

Die Phasenumwandlung ist mit einer Dichteänderung von etwa 6% zwischen der monoklinen und der orthorhombischen Variante verbunden. Die Dichten der MnSb_2S_4 -Modifikationen betragen $\rho(mC28) = 4.238 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bzw. $\rho(oP28) = 4.508 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Aufgrund dessen, dass die monokline Modifikation unter Standarddruck präpariert und unter

Hochdruck reversibel in die orthorhombische Phase überführt werden kann, stellt MnSb_2S_4 (*mC28*) die thermodynamisch stabilere Modifikation der beiden Manganchalkogenometallate dar.

4.5 Einkristallstrukturanalyse von MnSb_2Se_4 (*mC28*)

4.5.1 Einleitung und Probenpräparation

Nachdem in früheren Untersuchungen die Präparation und strukturelle Charakterisierung der monoklinen Modifikation von MnSb_2S_4 gelungen war [Kurowski 2000, Pfitzner 2000], sollten durch einfache Substitution mit höheren Chalkogen-Homologen weitere Verbindungen synthetisiert werden. Und zwar durch direkte Festphasensynthese und nicht auf dem für Chalkogenometallate häufig genutzten hydrothermalen Weg [z.B. Bensch 1997, Engelke 2001, Stähler 2002] oder aus Salzschnmelzen („reactive-flux-method“ [z.B. Kanatzidis 1995, Hanco 1998]. Für das in diesem Abschnitt diskutierte Manganselenoantimonat(III), MnSb_2Se_4 , ist dies gelungen. Zur Präparation dieser Substanz kam neben der direkten Synthese aus binären Mangan- bzw. Antimonseleniden in Quarzampullen auch die Präparation in einer Hochdruck-Belt-Apparatur zum Einsatz. Dabei wurde eine jeweils aufgeschmolzene bzw. vorreagierte Probe, wie in Kap. 3.3.1.1 beschrieben, komprimiert und getempert. Die Probenpräparation in evakuierten Quarzampullen erfolgte, nach Aufschmelzen bei 973 K, bei einer Tempertemperatur von 793 K und einer Temperzeit von zwei Wochen. Die Druckexperimente fanden bei verschiedenen Drücken und Temperaturen statt, um das Verhalten dieser Verbindung unter extremeren Reaktionsbedingungen besser verstehen und so die Synthese optimieren zu können. Einkristalle, die auch zur Kristallstrukturanalyse herangezogen wurden (s. Kap 4.5.3), wurden bei 1.5 GPa und 873 K erhalten.

4.5.2 Phasenanalyse

Zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden Röntgenpulvermessungen an auf verschiedenen Wegen synthetisierten Proben von MnSb_2Se_4 durchgeführt. Pulverdiffraktogramme von Proben, die aus binären Ausgangsverbindungen bei 793K getempert wurden, ließen

sich mit einer C -zentrierten monoklinen Elementarzelle indizieren und verfeinern. Daraus ergaben sich für die als Niederdruckmodifikation zu bezeichnende Phase die Gitterkonstanten $a = 13.330(2) \text{ \AA}$, $b = 3.9681(5) \text{ \AA}$, $c = 15.325(2) \text{ \AA}$, $\beta = 115.291(7)^\circ$ und $V = 732.9(2) \text{ \AA}^3$. Die erhaltenen Substanzen sind mattgraue feinkristalline Pulver. Einkristalle zur Strukturanalyse konnten nicht isoliert werden. Die unter Hochdruck erzeugten Proben wiesen ebenfalls eine monokline Metrik, aber kleinere Gitterkonstanten auf. Abb. 4.2 zeigt die Gegenüberstellung eines Diffraktogrammes einer bei 1.5 GPa und 873 K präparierten Probe mit einem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (vgl. Kap. 4.5.3).

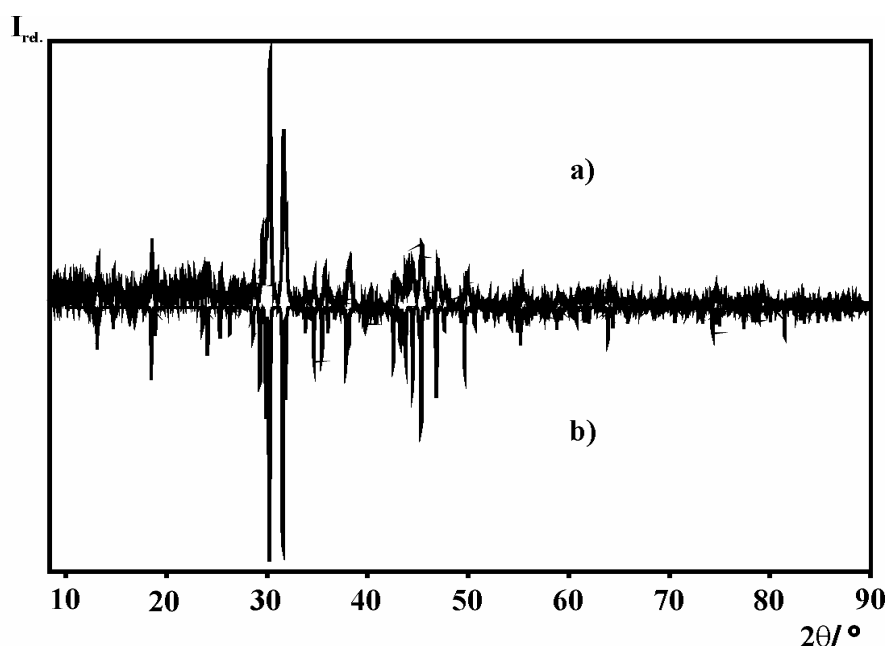


Abb. 4.2: Gegenüberstellung eines gemessenen Pulverdiffraktogrammes von MnSb_2Se_4 ($mC28$) a) (präpariert bei 1.5 GPa und 873 K) und einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm b). Es ist eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten zu erkennen. Die schlechte Qualität der Diffraktogramme war für alle Hochdruckproben dieser Verbindung typisch.

4.5.3 Strukturanalyse

In zahlreichen Versuchen unter Normaldruckbedingungen konnten aus den getemperten Proben keine geeigneten Einkristalle erhalten werden [Kurowski 2000]. Die Proben waren unter diesen Bedingungen feinkristalline Pulver. Um genügend große Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu synthetisieren, wurde versucht, durch Hochdruck geeignete

Kristallisationsbedingungen zu schaffen. Bei 1.5 GPa und 873 K in einem BN-Tiegel konnten nach mehreren Druckexperimenten Einkristalle aus den Presslingen herauspräpariert werden. An einem STOE-IPDS wurden dann Intensitätsdaten für eine Strukturbestimmung gesammelt und anschließend eine Strukturlösung und –verfeinerung durchgeführt. Tab. 4.2 gibt die wichtigsten Daten zur Einkristallstrukturbestimmung an MnSb_2Se_4 (*mC28*) wieder.

Tab. 4.2: Kristallographische Daten und messspezifische Parameter zur Einkristallstrukturbestimmung von MnSb_2Se_4 (*mC28*).

Substanz	MnSb_2Se_4
Molmasse / (g mol^{-1})	614.28
Kristallgröße / mm^3 , Farbe	0.08 x 0.035 x 0.030, grau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Pearson Symbol	$C 2/m$ (Nr. 12), <i>mC28</i>
	$a = 13.319(2)$
	$b = 4.0014(3)$
Gitterkonstante / Å	$c = 14.967(2)$
	$\beta = 115.10(1)$
Zellvolumen / Å ³ , Z	$V = 722.4(1)$, 4
$\rho_{\text{röntg.}}$ / g cm^{-3}	5.648
Absorptionskoeffizient	
μ (MoK_α) / cm^{-1}	291.83
Diffraktometer	STOE IPDS, MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Bildplattenabstand / mm	60
φ -Messbereich / (°), $\Delta\varphi$ / (°)	$0 \leq \varphi \leq 360$, 1.0
Belichtungszeit / Bild / min	40
Absorptionskorrektur	Numerisch, Kristallbeschreibung mit 20 Flächen, Kristallform mit X-SHAPE [Stoe 1999a] optimiert
2θ -Bereich / (°)	$3.8 \leq 2\theta \leq 56.3$

Temperatur / K	293
	$-16 \leq h \leq 16$
hkl –Datenbereich	$-4 \leq k \leq 4$
	$-18 \leq l \leq 18$
Anzahl gemessener Reflexe, R_{int}	4240, 0.0497
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	805
Parameteranzahl	49
Verfeinerungsprogramm	Shelxl97 [Sheldrick 1997]
$R (I > 2\sigma_I)$, R (alle Reflexe)	0.0238, 0.0444
$wR (I > 2\sigma_I)$,	
wR (alle Reflexe)	0.0463, 0.0486
GooF	0.821
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e } \text{\AA}^{-3}$	-1.046, 1.266

Anhand der Auslöschungsbedingungen ergab sich eine monokline Metrik mit einer C -Zentrierung und es wurde eine Strukturverfeinerung in $C2/m$ (Nr. 12), analog zur Sulfidverbindung [Pfitzner 2000], durchgeführt. Die gemessenen Intensitätsdaten für dieses Selenoantimonat(III) konnten mit 805 symmetrieunabhängigen Reflexen und 49 Parametern verfeinert werden. Es wurde eine vollbesetzte Mn-, zwei Sb- und vier Se-Lagen gefunden. Zusätzlich tritt eine Mischbesetzung mit Antimon auf der zweiten Mn-Lage auf. Insgesamt konvergierte die Verfeinerung bei R -Werten von 0.0238 ($I > 2\sigma_I$) bzw. 0.0444 (für alle Reflexe) und wR -Werten von 0.0463 ($I > 2\sigma_I$) bzw. 0.0486 (für alle Reflexe). Die Lageparameter aller Mn-, Sb- bzw. Se-Atome und die isotropen Auslenkungsparameter bzw. die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 4.3 bzw. 4.4 wiedergegeben.

Tab. 4.3: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}^{a} (in \AA^2) für MnSb_2Se_4 ($mC28$). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom [<i>sof</i>]	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Mn1	$2a$	0	0	0	0.0232(1)

Mn2 / Sb3	2 <i>d</i>	0	1/2	1/2	0.0289(7)
[0.425(6)/0.575(6)]					
Sb1	4 <i>i</i>	0.14802(7)	0	0.37265(7)	0.0237(4)
Sb2	4 <i>i</i>	0.77444(7)	0	0.13563(6)	0.0265(2)
Se1	4 <i>i</i>	0.49717(9)	0	0.31264(9)	0.0232(3)
Se2	4 <i>i</i>	0.83764(9)	0	0.43900(9)	0.0205(3)
Se3	4 <i>i</i>	0.15970(9)	0	0.17726(9)	0.0211(3)
Se4	4 <i>i</i>	0.38162(9)	0	0.04352(8)	0.0168(3)

^a: der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} – Tensors definiert.

Tab. 4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} (in Å²) für MnSb₂Se₄ (*mC28*). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mn1	0.0180(2)	0.021(2)	0.029(2)	0	0.009(1)	0
Mn2 / Sb3	0.0218(9)	0.018(1)	0.0398(1)	0	0.0067(7)	0
Sb1	0.0228(5)	0.0167(6)	0.0280(6)	0	0.0073(4)	0
Sb2	0.0222(4)	0.0222(5)	0.0257(5)	0	0.0010(4)	0
Se1	0.0207(6)	0.0165(8)	0.0237(7)	0	0.0010(5)	0
Se2	0.0201(6)	0.0173(7)	0.0241(6)	0	0.0094(5)	0
Se3	0.0261(6)	0.0164(8)	0.0255(7)	0	0.0155(5)	0
Se4	0.0163(5)	0.0147(7)	0.0191(6)	0	0.0073(5)	0

Die vollständigen Daten befinden sich in Kap. 9.2.1.

4.5.4 Strukturbeschreibung und „Quasi-Isotypie-Beziehungen“

Die Struktur von MnSb₂Se₄ (*mC28*) wird wie im analogen Sulfid durch kantenverknüpfte MnSe₆-Oktaederstränge entlang der kristallographischen *b*-Achse aufgebaut, die durch SbSe_{3+n}-Baueinheiten koordiniert und zu Schichten verknüpft werden. Abb. 4.3 gibt ei-

nen Ausschnitt der Kristallstruktur dieser bei 1.5 GPa und 873 K präparierten Probe wieder.

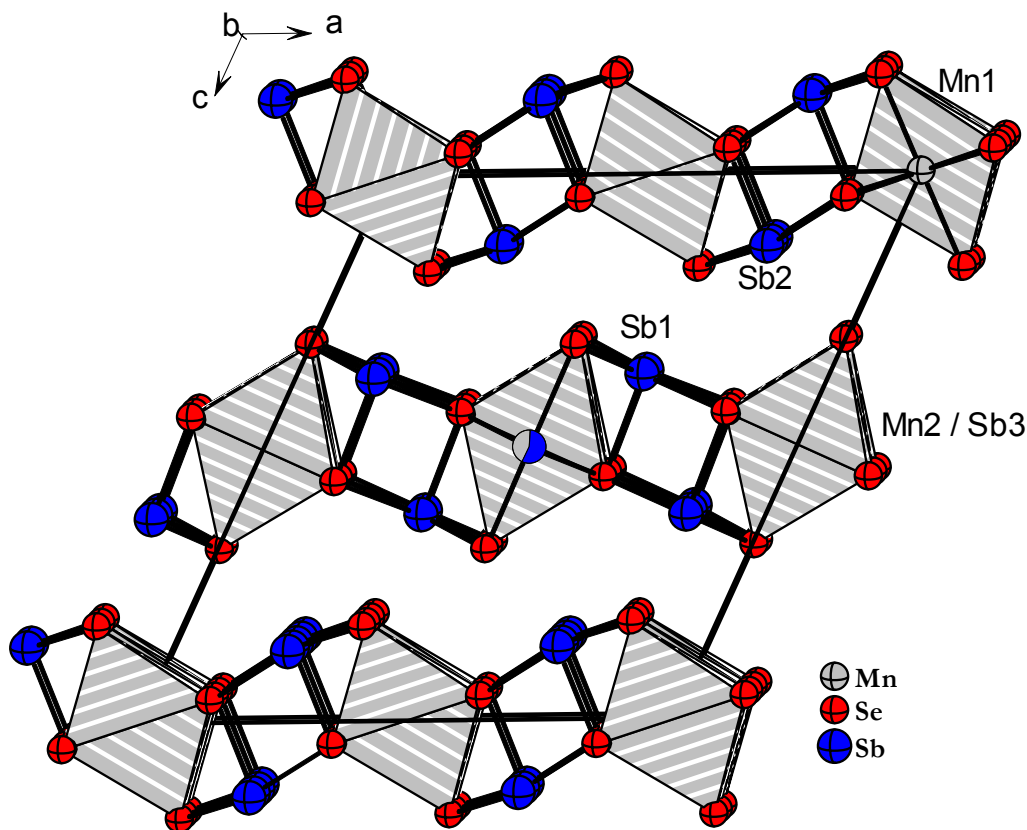


Abb. 4.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von MnSb_2Se_4 (*mC28*) (präpariert bei 1.5 GPa und 873 K). Die Struktur wird durch MnSe_6 -Oktaederstränge parallel [010] aufgebaut. Diese werden durch SbSe_{3+n} -Einheiten zu Schichten verknüpft. Es sind nur die Bindungen innerhalb der Schichten dargestellt. In der Mitte wurde ein Oktaeder weggelassen zur Verdeutlichung der auf der Mn2-Lage auftretenden Mischbesetzung.

Ein Vergleich mit der früher charakterisierten Sulfidverbindung MnSb_2S_4 [Pfitzner 2000, Kurowski 2000], ergibt drei wesentliche Unterschiede. Zum einen wird keine vollkommen geordnete Struktur verwirklicht. Auf der Mn2-Lage tritt eine Mischbesetzung mit Sb-Atomen auf. Außerdem befinden sich die Mn2-Atome auf der Wyckhoff-Position $2d$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) und nicht wie in MnSb_2S_4 (*mC28*) auf $2c$ ($0, 0, \frac{1}{2}$), die eine zu HgBi_2S_4 [Mumme 1980] isotype Verbindung darstellt. Der Frage, ob in diesem Falle beide Manganchalkogenometallate als isotype Verbindungen bezeichnet werden dürfen, wurde anhand folgender Überlegung zu nachgegangen (vgl. Abb. 4.4). Es wurde von der MnSb_2S_4 -Struktur, mit den Mangan-Atomen auf den Positionen $2a$ bzw. $2c$, ausgegangen. Durch eine geringfügig-

ge Variation der c/a -Verhältnisse gelangt man, wie im mittleren Teil von Abb. 4.4 zu erkennen ist, von den Positionen $2a$ und $2c$ nach $2a$ und $2d$, wie sie in MnSb_2Se_4 ($mC28$) vorgefunden wurden. Aufgrund der geringen Differenz der Gitterkonstante der einen bzw. der anderen Aufstellung von ca. 0.3 \AA und 2° kann man beide betrachteten Verbindung als isotyp ansehen [Kurowski 2003].

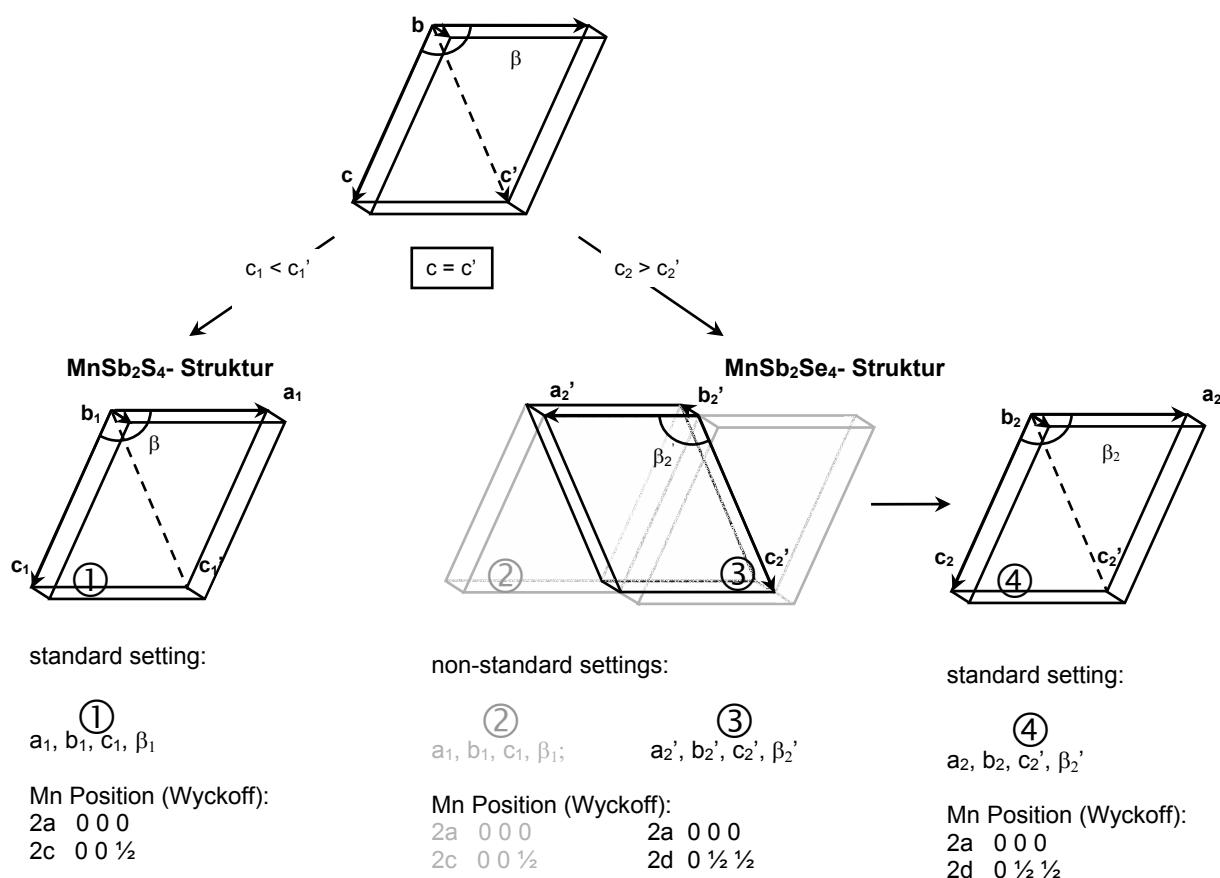


Abb. 4.4: Graphische Darstellung zur Verdeutlichung der Überführbarkeit von MnSb_2S_4 ($mC28$) (Mn auf $2a$ und $2c$) in MnSb_2Se_4 (Mn auf $2a$ und $2d$). Aufgrund der sich daraus ergebenden geringen Gitterkonstantenvariation von ca. 0.3 \AA und 2° kann man beide Verbindung als isotyp bezeichnen.

Die unterschiedliche Besetzung der Mn-Positionen in MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 zeigt sich bei näherer Betrachtung der in einer Elementarzelle vorkommenden MnQ_6 -Oktaeder in einer Verschiebung der Mn2-Schicht in MnSb_2Se_4 um $a/2$ gegenüber MnSb_2S_4 . Abb. 4.5 gibt diese Besonderheit wieder. In MnSb_2S_4 liegen die Oktaedermittelpunkte in der farbig markierten Mn2-Schicht zuerst auf der Kante, dann im Zellmittelpunkt und wieder auf

der Kante (von links nach rechts betrachtet). Bei MnSb_2Se_4 verschiebt sich diese Schicht um $a/2$, weshalb die Oktaeder auf einer Fläche in der bc -Ebene, dann auf den Flächenmitten in der ac -Ebene und wieder in der bc -Ebene positioniert sind. Durch die oben beschriebene Transformation (s. Abb. 4.4) gehen diese Positionen ineinander über.

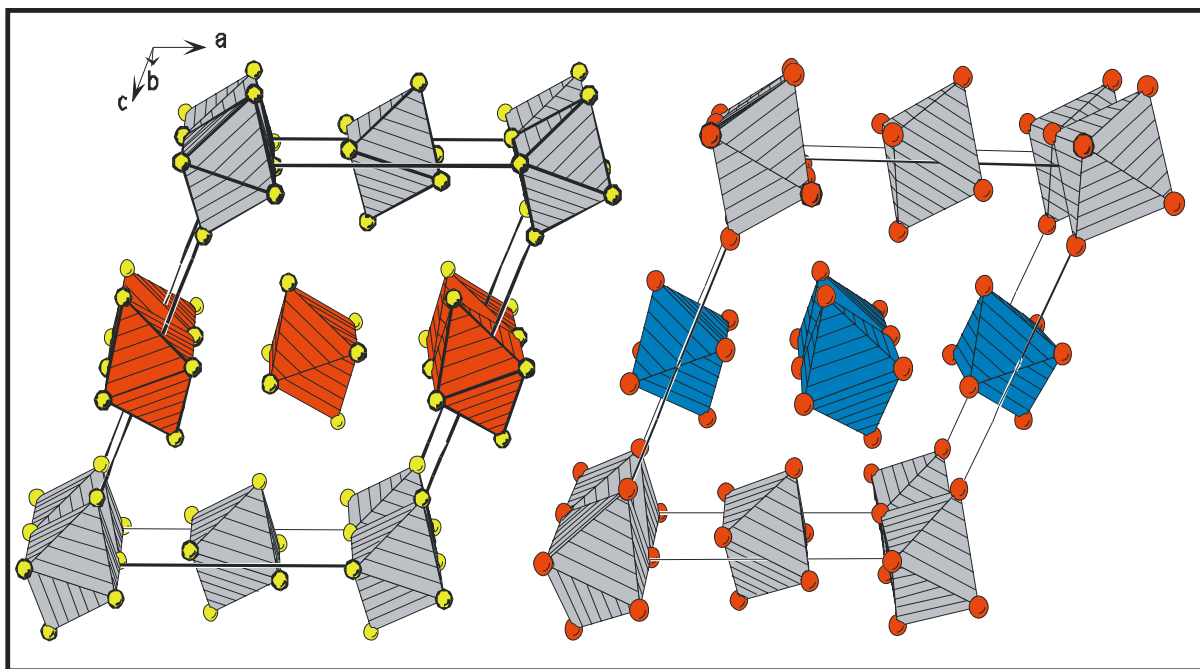


Abb. 4.5: Darstellung zur Verdeutlichung der $a/2$ -Verschiebung der Mn_2 -Schicht in MnSb_2Se_4 gegenüber MnSb_2S_4 . Anhand der farbig markierten Oktaeder ist deutlich eine unterschiedliche Anordnung erkennbar.

Vergleicht man die Bindungsabstände zwischen den Schichten, so erkennt man, dass im $\text{MnSb}_2\text{S}_4(mC28)$ keine Abstände $d(\text{Sb-S}) < 3.1 \text{ \AA}$ auftreten. Somit sind die Schichten durch so genannte nicht-bindende Wechselwirkungen (van-der-Waals-WW) miteinander verknüpft. In MnSb_2Se_4 treten jetzt Zwischenschichtabstände zwischen Sb1-Se3 von $2.994(2) \text{ \AA}$ auf (s. Tab.4.5). Der Grund hierfür ist in der Art der Präparation zu suchen. Der für die Kristallstrukturanalyse verwendete Kristall wurde einer bei 1.5 GPa und 873 K präparierten Probe entnommen. Vergleicht man die Gitterkonstanten bei Standarddruck (s. Kap. 4.5.2) mit den bei 1.5 GPa gefundenen, so fällt sofort die Stauchung der Struktur parallel zur kristallographischen c -Achse auf. Bei Standarddruck ist der Wert für die c -Achse $c = 15.325(2) \text{ \AA}$, während bei 1.5 GPa nur noch eine Länge von $c = 14.967(2) \text{ \AA}$ erreicht wird. Diese Stauchung bewirkt die Verkürzung der Abstände zwischen den Schichten.

ten. In Tabelle 4.5 sind ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für die monokline Modifikation von Manganantimonselelenid zusammengestellt.

Tab. 4.5: Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für MnSb_2Se_4 (*mC28*). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Mn1-Se3	2.603(3)	2x	Se1 -Mn2/Sb3 -Se1	180.	
-Se4	2.790(5)	4x	Se2 -Mn2/Sb3 -Se2	180.	2x
Mn2/Sb3			Se2 -Mn2/Sb3 -Se2	88.37(1)	2x
-Se1	2.788(2)	2x			
-Se2	2.800(9)	4x		91.63(0)	2x
			Se1 -Mn2/Sb3 -Se2	89.60(2)	4x
Sb1 -Se1	2.705(9)	2x		90.40(2)	4x
-Se2	2.743(3)				
-Se3	2.994(3)		Se1 -Sb1 -Se1	95.41(0)	
-Se2	3.040(1)	2x	Se2 -Sb1 -Se2	82.32(0)	
			Se1 -Sb1 -Se2	93.40(1)	2x
Sb2 -Se4	2.604(3)		Se1 -Sb1 -Se2	173.02(0)	2x
- Se3	2.745(5)	2x	Se2 -Sb1 -Se3	173.69(5)	
-Se4	3.100	2x	Se1 -Sb1 -Se3	90.84(2)	2x
-Se1	3.627	2x	Se2 -Sb1 -Se3	86.49(1)	2x
			Se2 -Sb1 -Se2	88.76(2)	2x
Se3-Mn1-Se3	180.				
Se4-Mn1-Se4	180.	2x	Se3 -Sb2 -Se3	93.58(0)	
Se4-Mn1-Se4	91.63(0)	2x	Se4 -Sb2 -Se4	80.38(0)	
	88.37(1)	2x		81.9(0)	2x
Se4-Mn1-Se3	86.53(1)	4x	Se3 -Sb2 -Se4	92.08(3)	2x
	93.47(1)	4x	Se4 -Sb2 -Se1	143.17(0)	2x
				65.2(0)	2x
				107.01(0)	2x
			Se3 -Sb2 -Se4	167.71(0)	2x
				87.46(1)	2x
			Se3 -Sb2 -Se1	78.10(1)	
				126.72(0)	2x

Aus den Bindungslängen und -winkeln ist erkennbar, dass Mn1 einen nahezu regulären, unverzerrten Oktaeder ausbildet. Die Winkel zwischen Mn1 und Se4 in der die Oktaeder zentrierenden quadratischen Fläche weichen jeweils nur ca. 1.3° von den idealen 90° ab. Eine minimale Verzerrung ergibt sich nur durch die auf den Oktaederspitzen positionierten Se3 und Se4. Hier erreicht die Abweichung einen Wert von etwa 3.5° . Das Koordinationspolyeder um die mischbesetzte Mn2/Sb3 Position ist noch unverzerrter. Hier betragen die Abweichungen vom idealen Wert 1.4° in der quadratischen Flächen und sogar nur

0.4° zu den Spitzen. Sb1 hat drei Selnachbarn zwischen $2.705(9)$ Å und $2.743(3)$ Å, also einen SbSe_3 -Baustein, der in Chalkogenometallaten häufig gefunden wird. Zwei weitere Bindungen im Abstand von $3.040(1)$ Å komplettieren eine fünfer Koordination in der Schicht. Eine weitere relativ kurze Bindung mit $2.994(3)$ Å zur nächsten Schicht ergeben eine Koordinationszahl von 6 oder besser (3+3). Hier besteht eine große Ähnlichkeit zu MnSb_2S_4 (*mC28*), für das eine (3+2+1) Umgebung der analogen Sb-Lage auftritt und der Zwischengitterabstand mit 3.266 Å deutlich länger ist und eher eine nicht-bindende Verknüpfung darstellt [Pfitzner 2000, Kurowski 2000]. Dieser Unterschied lässt sich wieder mit der gestauchten *c*-Achse in MnSb_2Se_4 (*mC28*) erklären. Für Sb2 ergibt sich bei Betrachtung der zweiten Koordinationssphäre analog zu MnSb_2S_4 (*mC28*) eine (3+2+2)-Umgebung, in der die längsten Sb2-Se1-Bindungen zwischen den Schichten auftreten und mit $3.627(0)$ Å im Vergleich zur Schwefelverbindung geringfügig größer sind (3.590 Å). Somit weisen beide Sb-Atome die gleichen Umgebungen wie MnSb_2S_4 (*mC28*) auf, jedoch ergibt sich für Sb1 ein weniger gedehnter Oktaeder, was eine direkte Auswirkung des angewendeten Druckes auf die Kristallstruktur zeigt.

4.6 Kristallstrukturanalyse aus Neutronenbeugungsdaten

4.6.1 Einleitung

Im Rahmen von Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Aufklärung der Magnetstruktur an MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) (s. Kap. 4.7.3) wurden ebenfalls die Kristallstrukturen aller vier Manganchalkogenometallate verfeinert. Mit dieser Sonde sollten weitere Hinweise auf die in der Einkristallstrukturanalyse von MnSb_2Se_4 (s. Kap. 4.5) sowie bei $\text{Mn}_{0.7}\text{Bi}_{2.2}\text{S}_4$ [Lee 1993] gefundene Mischbesetzung zwischen einer Manganposition und einer Sb- bzw. Bi-Position erhalten werden. Die für diese Untersuchungen verwendeten Daten stammen aus den Raumtemperatur-Neutronendiffraktogrammen der Bank-3-Detektoren (s. Kap. 9.2.4).

4.6.2 Diskussion der Raumtemperaturstrukturen von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Die hier besprochenen Kristallstrukturmodelle wurden mit dem Programm GSAS [GSAS 1994] verfeinert. Bei Neutronenbeugungsexperimenten müssen die Neutronenstreulängen b der jeweiligen Elemente mit berücksichtigt werden. Diese haben für die hier eingesetzten Elemente folgende Werte (vgl. Tab. 4.6):

Tab. 4.6: Neutronenstreulängen b der eingesetzten Elemente nach Sears [Sears 1992].

	Mn	Sb	Bi	S	Se
b [fm]	-3.73	5.57	8.53	2.85	7.97

Die Neutronenstreulängen gehen in den Strukturfaktor mit ein. Die Intensitäten sind proportional dem Quadrat des Strukturfaktors. Dadurch sind die Streulängen quadratisch in den Bragg-Intensitäten wiedergegeben und es können sowohl verschiedene Elemente mit ähnlichen Ordnungszahlen als auch leichte neben schweren Elementen unterschieden werden, was mittels Röntgenbeugung teilweise erschwert oder unmöglich ist. Beim Betrachten der Streulängen erkennt man große Unterschiede zwischen den beiden Elementen der 15. Gruppe – Sb und Bi – und deutlicher bei den Chalkogenen S und Se. Die Berechnung der Besetzungen erfolgte auf folgendem Wege. Bei Modell 2 (siehe weiter unten) wurden die Besetzungen frei mitverfeinert. Die Mn1- und Mn2-Lagen erhielten die Mn-Streulänge (b) und die Sb- bzw. Bi-Lagen die jeweiligen Streulängen (b) von Sb oder Bi. Aus der verfeinerten Besetzung $frac$ beispielsweise einer Mn-Lage werden dann mit Hilfe folgender Gleichung die Anteile an Mn und Sb bzw. Bi berechnet. Bei Modell 2 wurde als Nebenbedingung dabei vollbesetzte Lagen angenommen, d.h. $x+y=1$.

$$fracb = x \cdot b(\text{Mn}) + y \cdot b(\text{Sb}) = x \cdot b(\text{Mn}) + b(\text{Sb}) - x \cdot b(\text{Sb}) = x(b(\text{Mn}) - b(\text{Sb})) + b(\text{Sb})$$

$$\Rightarrow x(\text{Mn}) = \frac{fracb - b(\text{Sb})}{(b(\text{Mn}) - b(\text{Sb}))}$$

Der jeweilige Sb-/Bi-Anteil ergibt sich entsprechend zu $y=1-x$. Durch Aufsummieren unter Berücksichtigung der Lagemultiplizitäten lässt sich die Zusammensetzung berechnen (s. auch Kap. 9.2.2 und Kap. 9.2.3).

Alle vier Substanzen wurden in insgesamt drei verschiedenen Modellen verfeinert und zwar jeweils in der Raumtemperaturphase. Dabei wurden die folgenden Modelle und Restriktionen eingesetzt:

Modell 1: Keine Mischbesetzung und vollkommene Ordnung. Dieses Modell entspricht dem in der Einkristallstruktur von MnSb_2S_4 gefundenen Fall [Pfitzner 2000].

Modell 2: Die Besetzungen aller Lagen ist jeweils 1. Es werden Mischbesetzungen verschiedener Lagen zugelassen und es können Abweichungen von der vorgegebenen Zusammensetzung $\text{Mn}:(\text{Sb}/\text{Bi}):(\text{Chalkogen})$ von 1:2:4 auftreten. Die Summenformel kann dann als $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Sb}_{(2+x)}\text{Q}_4$ bzw. $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Bi}_{(2+x)}\text{Q}_4$ mit $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ angegeben werden.

Modell 3: Dieses Modell lässt die Zusammensetzung bei vollbesetzten Lagen konstant.

Besonders wichtig ist ein für alle drei Modelle eingeführter constraint. Es wurde nämlich für jeweils die beiden Mn-Lagen, die beiden verschiedenen Sb- bzw. Bi-Lagen und die Chalkogenlagen isotrope Auslenkungsparameter angenommen. Anisotrope Verfeinerungen waren instabil, sodass auf die constrained gehaltenen isotropen Temperaturfaktoren zurückgegriffen wurde. Diese lieferten stabile Verfeinerungen und keine schlechteren Fits. Bei der Bestimmung sowie der Interpretation der Auslenkungsparameter ist darauf zu achten, dass für Neutronen- und Röntgenuntersuchungen unterschiedliche Effekte eingehen. Bei Neutronenuntersuchungen wird die Auslenkung der Atomkerne aus der Ruhelage und bei den Röntgenuntersuchungen die „Verschmierung“ der Elektronendichten gemessen. Das kann zu differierenden Werten führen.

Im Folgenden werden nun für die einzelnen Verbindungen die Ergebnisse der verschiedenen Modellverfeinerungen gegenübergestellt und die jeweils beste Beschreibung anhand von sinnvollen Temperaturfaktoren sowie den erhaltenen R-Werten hervorgehoben.

In Kap. 9.2.2 sind die Ergebnisfits für das Modell 3 und in Kap. 9.2.3 die Ergebnisfiles für alle Modelle zusammen abgelegt. Die Ergebnisplots der Modelle 1 und 2 unterscheiden sich kaum von denen des Modells 3, weshalb auf die Wiedergabe verzichtet wurde.

Für **MnSb₂S₄** ergeben sich für alle drei Modelle keine signifikanten Differenzen in den resultierenden Gütefaktoren (s. Tab. 4.7). Zu beachten sind die im Modell 1 auftretenden, etwas zu hohen Auslenkungsparameter für die Mn1(2a)- bzw. Mn2 (2c)-Lage. Diese sind im Vergleich zu Modell 2 und 3 ca. 1.5fach größer. Insgesamt fällt an den Verfeinerungen auf, dass jeweils die Auslenkungsparameter für die Mn-Positionen bzw. die mischbesetzten Mn/(Sb oder Bi)-Lagen im Vergleich zu den restlichen Lagen deutlich höhere Werte annehmen. Ansteigende Temperaturfaktoren weisen auf falsch zugeordnete Streulängen oder variierende Besetzungen (Splitlagen) hin. Für die Variable x in der für Modell 2 formulierten Summenformel $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Sb}_{(2+x)}\text{Q}_4$ ergibt sich der relativ geringe Wert von $x=0.0205$. Aufgrund dieser Werte und den geringen Abweichungen der erhaltenen R-Werte wäre eine Beschreibung mit vollkommener Ordnung oder einer geringen Mischbesetzung als gleichberechtigt anzusehen. Somit kann man das Modell mit den wenigsten Parametern in diesem Falle als beste Lösung postulieren. Dieses wäre das Modell vollkommen geordneter Lagen, welches auch aus Einkristalldaten [Pfitzner 2000] erhalten wird.

Bei **MnSb₂Se₄** ergibt sich im Prinzip das gleiche Bild, wie für die vorher diskutierte Schwefelverbindung. Die R-Werte der drei Modelle lassen wegen der geringen Unterschiede keine eindeutige Festlegung auf eine Variante zu. Ebenfalls fällt die Absenkung der Auslenkungsparameter mit Variation der Mn-Streulängen, d.h. mit Einbau von Sb-Atomen auf die Mn-Lagen auf. Auffällig ist auch der negative Besetzungsfaktor, der sich aus der Verfeinerung für die vierzählige Sb3-Lage bei Modell 2 ergibt. Aufgrund der freien Verfeinerung der Streulängen (bzw. der Besetzungen) ergeben sich manchmal Probleme und Artefakte. In diesem Fall kann man hier eine vollbesetzte Sb-Lage annehmen. Die Variable x für in der Summenformel $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Sb}_{(2+x)}\text{Q}_4$ ergibt sich der ebenfalls niedrige Wert von $x=0.0691$. Die Differenz stammt von dem oben beschriebenen Artefakt auf der Sb3-Lage. Auch für die Selenverbindung ist eine Beschreibung mit vollkommener Ordnung bzw. geringer Mischbesetzung als nahezu äquivalent anzusehen. Jedoch ist eine geringe Mischbesetzung nicht komplett auszuschließen, was mit dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse an MnSb₂Se₄ in Einklang steht (s. Kap. 4.5).

MnBi₂S₄ weicht geringfügig von den beiden Chalkogenoantimonaten ab in der Form, dass hier sowohl die R-Werte als auch die Auslenkungsparameter auf den Mn-Lagen eher für eine geringfügige Mischbesetzung sprechen, mit einer Variablen von $x=0.0175$ in der

allgemeinen Summenformel $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Bi}_{(2+x)}\text{Q}_4$. So sind die Auslenkungsparameter für das vollkommen geordnete Modell 1 mehr als doppelt so groß wie in den beiden anderen Modellen. Im Vergleich zu Modell 3 sind die Temperaturfaktoren in Modell 2 jedoch noch mal um ca. 12% niedriger und damit günstiger (s. Kap. 9.2.3). Jedoch ist der Unterschied nicht so gravierend, dass mit Sicherheit diese Mischbesetzung als bestätigt angesehen werden kann.

Für die letzte untersuchte Verbindung, **MnBi₂Se₄**, tritt jedoch eine gravierende Abweichung auf, nämlich eine 31.2%ige Besetzung der Mn₂-Lage mit Bi-Atomen im Modell 2. Die R-Werte des Modells 1 sind teilweise bis ca. 25% höher als in den Modellen 2 und 3, weshalb letztere zu bevorzugen sind. Ein weiterer, sehr deutlicher Hinweis gegen das Modell 1 ist der im Vergleich zu den beiden anderen Modellen etwa um den Faktor 10 erhöhte Auslenkungsparameter der zweizähligen Mn-Lagen. Selbst im Vergleich zu den Modellen 1 der vorher besprochenen Verbindungen sind die hier gefunden Werte noch um den Faktor 4 erhöht. Somit liegen die Anzeichen für eine Beschreibung mittels einer Mischbesetzung deutlicher auf der Hand als bei der drei anderen Substanzen. In diesem Fall beträgt die Abweichung von der idealen Zusammensetzung $x=0.127$ in der allgemeinen Summenformel $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Bi}_{(2+x)}\text{Q}_4$ und ist somit sechs bzw. sieben mal höher als bei MnSb_2S_4 bzw. MnBi_2S_4 und immer noch doppelt so hoch wie für MnSb_2Se_4 . Aufgrund der ähnlichen R-Werte für Modell 2 und 3 ist eine klare Unterscheidung nicht möglich. Die Auslenkungsparameter deuten jedoch auf eine bessere Beschreibung durch das Modell 2 hin. Ein weiteres Problem, was bei der Verfeinerung von MnBi_2Se_4 aufgetreten ist und was zu berücksichtigen war, ist eine geringfügige MnO-Fremdphase. Diese konnte jedoch eindeutig zugeordnet und separat verfeinert werden (s. Ergebnisfiles in Kap. 9.2.3.4). Ebenso lassen sich somit zusätzlich auftretende starke Bragg-Reflexe unterhalb 120K erklären, die durch die antiferromagnetische Ordnung unterhalb der Néel-Temperatur von MnO bei 118 K [Shaked 1988] erzeugt werden (s. Abb. 4.11 in Kap. 4.7.3.2.1).

In Tab. 4.7 werden nochmals alle Modelle für die vier Manganchalkogenometallate mit- samt den erhaltenen Gütefaktoren zum direkten Vergleich gegenübergestellt.

Tab. 4.7: Zusammensetzungen aus den RT-Verfeinerungen von MnP_nQ_4 ($P_n=\text{Sb,Bi}$; $Q=\text{S,Se}$). Es werden die Ergebnisse der einzelnen Modelle gegenübergestellt. Zu jedem Modell (Anzahl der Parameter) werden zum besseren Vergleich die R -Werte in der Reihenfolge (wR_p , R_p , R_{Bragg}) je- weils nur für die Bank 3 angegeben. Vollständige Daten und Aufspaltung der Parameter siehe Kap. 9.2.3. Definitionen der R -Werte vgl. Kap. 9.1.2.

Modell 1 (56) (wR_p, R_p, R_{Bragg})	Modell 2 (60) (wR_p, R_p, R_{Bragg})	Modell 3 (60) (wR_p, R_p, R_{Bragg})
MnSb_2S_4 (0.0377, 0.0393, 0.0672)	$\text{Mn}_{0.9795}\text{Sb}_{2.0205}\text{S}_4$ (0.0373, 0.0390, 0.0647)	$\text{Mn}_{0.9995}\text{Sb}_{2.0005}\text{S}_4 \approx \text{MnSb}_2\text{S}_4$ (0.0373, 0.0389, 0.0655)
MnSb_2Se_4 (0.0440, 0.0424, 0.0354)	$\text{Mn}_{0.9309}\text{Sb}_{2.0691}\text{Se}_4$ (0.0437, 0.0420, 0.0345)	$\text{Mn}_{1.0005}\text{Sb}_{1.9995}\text{Se}_4 \approx \text{MnSb}_2\text{Se}_4$ (0.0438, 0.0424, 0.0346)
MnBi_2S_4 (0.0323, 0.0326, 0.0360)	$\text{Mn}_{0.9825}\text{Bi}_{2.0175}\text{S}_4$ (0.0313, 0.0324, 0.0308)	MnBi_2S_4 (0.0315, 0.0323, 0.0310)
MnBi_2Se_4 (0.0360, 0.0329, 0.0467)	$\text{Mn}_{0.873}\text{Bi}_{2.127}\text{Se}_4$ (0.0287, 0.0253, 0.0356)	$\text{Mn}_{0.9985}\text{Bi}_{2.0015}\text{Se}_4 \approx \text{MnBi}_2\text{Se}_4$ (0.0292, 0.0251, 0.0363)

Im Großen und Ganzen lassen sich also die beiden Mn-chalkogenoantimonate sowie das Manganbismutsulfid sowohl durch ein vollkommen geordnetes als auch ein teilweise ungeordnetes Modell sinnvoll und gut beschreiben. Die Ergebnisse unterscheiden sich hierbei nicht signifikant. Für MnBi_2Se_4 muss aber sicherlich eine Mischbesetzung angenommen werden. Diese könnte aufgrund der unterschiedlichen Streufaktoren auf den mischbesetzten Lagen auch eine Ursache für die abweichende Magnetstruktur dieser Verbindung im Vergleich zu den anderen drei Substanzen sein (s. Kap. 4.7.3).

4.7 Physikalische Eigenschaften der Manganchalkogenometallate

4.7.1 Leitfähigkeituntersuchungen an MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

4.7.1.1 Einleitung

Zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften der Manganchalkogenometallate wurden die Gleichstromleitfähigkeiten an Pulverpresslingen bestimmt. Nähere Angaben zur Methode und Auswertung s. Kap. 3.3.3.

4.7.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden sowohl die monoklinen Manganchalkogenoantimonate und Manganchalkogenobismutate als auch die durch druckinduzierte Phasenumwandlung dargestellte, orthorhombische Manganantimonsulfid-Modifikation (s. Kap. 4.4) untersucht. Für alle untersuchten Verbindungen ist bei der Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur der typische Verlauf einer halbleitenden Substanz zu erkennen (s. Abb. 4.6 und 4.7), d.h. mit steigender Temperatur nimmt der Widerstand ab und damit die Leitfähigkeit entsprechend zu. Vergleicht man die Werte des spezifischen Widerstandes für beide Manganchalkogenoantimonate miteinander, so fallen die für MnSb_2S_4 deutlich höheren Widerstände auf, die sich auch in der größeren Bandlücke widerspiegeln. Die aus der Steigung des Arrhenius-Plots bestimmte Bandlücke für MnSb_2S_4 ist mit $E_{\text{gap}}=0.771(3)$ eV ungefähr doppelt so groß wie die des Selenids ($E_{\text{gap}}=0.370(2)$ eV). Die halbleitenden Eigenschaften sowie die Größenordnung der auftretenden Bandlücken für die monoklinen Manganchalkogenoantimonate werden durch eingehende theoretische Berechnungen bestätigt (s. Kap. 4.8).

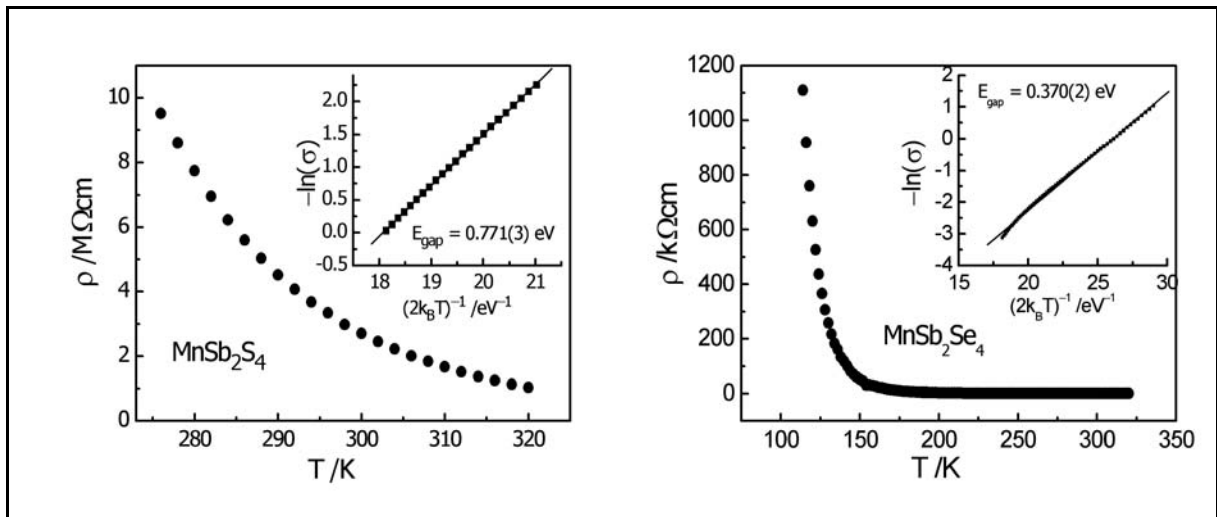


Abb. 4.6: Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur für MnSb_2S_4 (**links**) und MnSb_2Se_4 (**rechts**). Beide Verbindungen sind Halbleiter. Die Bildausschnitte geben die Bestimmung der Bandlücke aus der Steigung der Arrhenius-Gleichung durch auftragen von $-\ln(\sigma)$ gegen $1/(2k_B T)$ wieder. Dabei ist σ die spezifische Leitfähigkeit und k_B die Boltzmann-Konstante.

Die orthorhombische Hochdruckmodifikation von MnSb_2S_4 ist ebenso ein Halbleiter, wie die beiden Manganbismutchalkogenide MnBi_2S_4 und MnBi_2Se_4 . Für MnSb_2S_4 (*oP28*) wird das auch durch theoretische Berechnungen bestätigt (s. Kap. 4.8.4). Die sich ergebenden spezifischen Widerstände und die daraus errechneten spezifischen Leitfähigkeiten aller fünf untersuchten Verbindungen werden in Tab. 4.8 zusammengefasst. Ein Vergleich ergibt, dass die Verbindungen allesamt Halbleiter sind, wenn man einen Bereich von 10^{-5} - $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ als für Halbleiter typisch annimmt [West 1992].

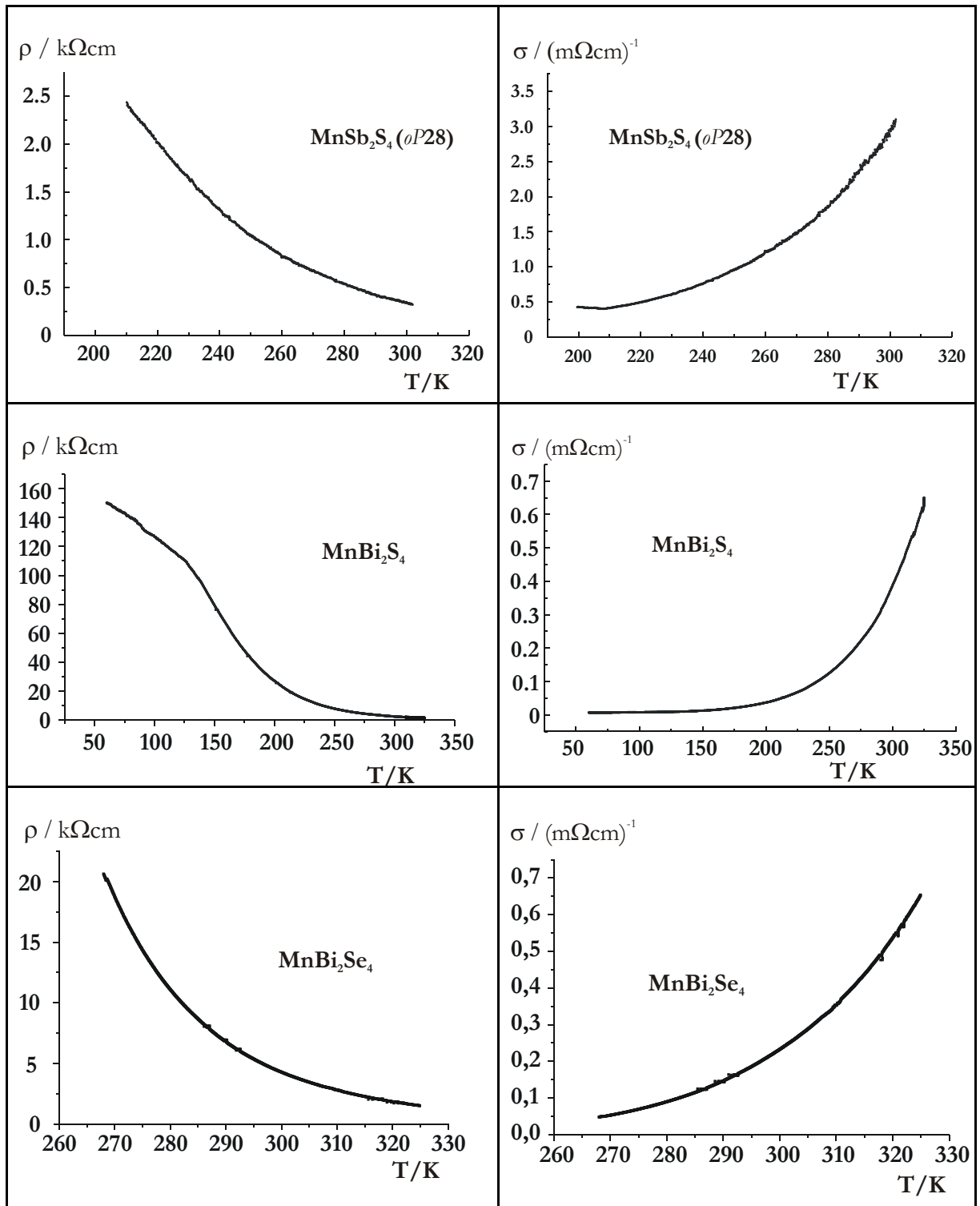


Abb. 4.7: Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur für die Hochdruckmodifikation MnSb_2S_4 (oP28), sowie für MnBi_2S_4 und MnBi_2Se_4 (**linke Spalte**). Die entsprechenden spezifischen Leitfähigkeiten dieser drei Substanzen werden in der **rechten Spalte** wiedergegeben. Alle drei Verbindungen zeigen halbleitendes Verhalten, d.h. mit der Temperatur abnehmender Widerstand bzw. zunehmende Leitfähigkeit. Die Skaleneinteilung der Temperaturachse ist jeweils zu beachten.

Tab. 4.8: Zusammenstellung der spezifischen Widerstände und der spezifischen Leitfähigkeiten für MnSb_2S_4 (*mC28*), MnSb_2S_4 (*oP28*), MnSb_2Se_4 , MnBi_2S_4 und MnBi_2Se_4 für jeweils zwei verschiedene Temperaturen. Alle 5 Verbindungen sind Halbleiter.

Verbindung	spezifischer Widerstand $\rho / [\text{k}\Omega\text{cm}]$ (Temperatur in K)	spezifische Leitfähigkeit $\sigma / [\Omega\text{cm}]^{-1}$ (Temperatur in K)
MnSb_2S_4 (<i>mC28</i>)	7800 (280)	$1.3 \cdot 10^{-7}$ (280)
	1000 (320)	$1 \cdot 10^{-6}$ (320)
MnSb_2S_4 (<i>oP28</i> , Hochdruckmodifikation)	2.4 (210)	$4.167 \cdot 10^{-4}$ (210)
	0.4 (300)	$2.5 \cdot 10^{-3}$ (300)
MnSb_2Se_4	1100 (120)	$9.1 \cdot 10^{-7}$ (120)
	50 (150)	$2 \cdot 10^{-5}$ (150)
MnBi_2S_4	140 (75)	$7.14 \cdot 10^{-6}$ (75)
	20 (220)	$5 \cdot 10^{-5}$ (220)
MnBi_2Se_4	20 (270)	$5 \cdot 10^{-5}$ (270)
	2,5 (315)	$4 \cdot 10^{-4}$ (315)

4.7.2 Magnetische Eigenschaften von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

4.7.2.1 Einleitung

Da mit Mangan ein sehr interessantes Element in Hinblick auf magnetische Eigenschaften in diese Chalkogenometallate eingebaut ist, wurden die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten der vier Verbindungen gemessen. Die Datensammlung erfolgte in einem Temperaturbereich von 4.2 K bis 300K bei magnetischen Flussdichten bis zu 5.5 T in einem SQUID-Magnetometer (s. Kap 3.3.4).

4.7.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die vier Manganchalkogenometallate zeigen ein ähnliches magnetisches Verhalten im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Alle Substanzen zeigen bis hinab zu etwa 50K ein strenges Curie-Weiss-Verhalten, was an dem linearen Verlauf der temperaturabhängigen inversen magnetischen Suszeptibilitäten zwischen ca. 50K und 300K erkennbar ist (s. Abb. 4.8). Die experimentell bestimmten magnetischen Momente für Mangan liegen bei 5.85-6.86 μ_{B} /Mn-Atom. Das im Verhältnis etwas höhere Moment für MnSb_2S_4 könnte von paramagnetischen Verunreinigungen herrühren. Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse aus den magnetischen Untersuchungen gibt Tab. 4.9 wieder. Aus diesen Werten kann auch sofort auf den Spinzustand und den Oxidationszustand des Übergangsmetalls geschlossen werden. Die experimentellen Daten lassen eindeutig auf ein im high-spin-Zustand auftretendes Mn^{2+} schließen. Die Literaturwerte liegen hierfür zwischen 5.65-6.10 μ_{B} /Mn; der theoretisch berechnete Wert, der anhand der „Spin-Only-Formel“ $\mu = 2[S(S+1)]^{1/2}$ mit $S=5/2$ für Mangan zugänglich ist, beträgt 5.92 μ_{B} /Mn [Lueken 1999].

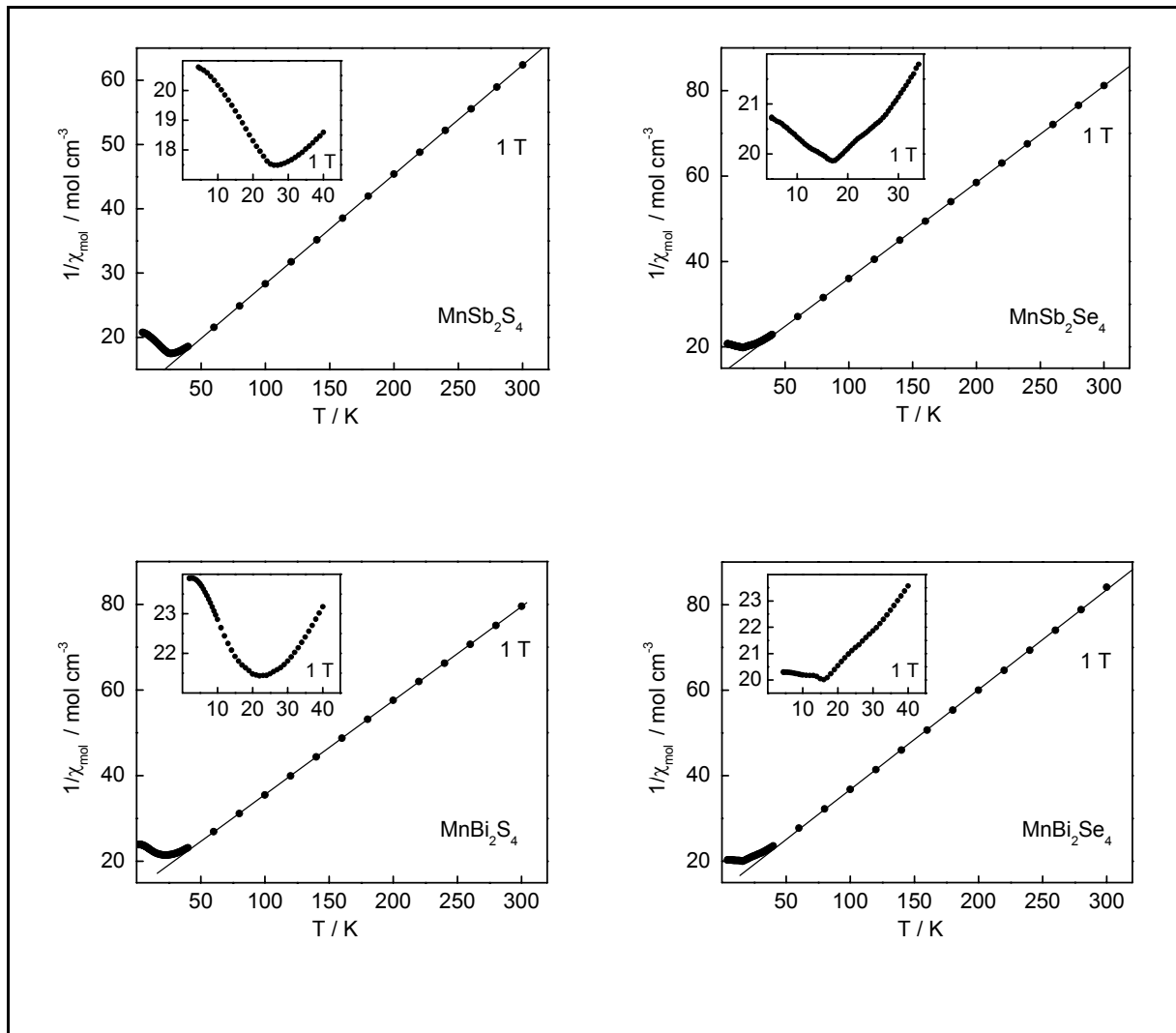


Abb. 4.8: Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilitäten MnPn_2Q_4 ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$) gegen die Temperatur gemessen bei einer Flussdichte von 1 T. Die Ausschnittvergrößerungen geben das jeweilige Verhalten im Tieftemperaturbereich unterhalb 50 K wieder.

Für Mn^{2+} in einer low-spin-Konfiguration liegen die Werte bei $1.73 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ (theoretisch) bzw. im Bereich von $1.80\text{--}2.10 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ (experimentell) [Lueken 1999]. Erkennbar ist ebenfalls der Anstieg der inversen Suszeptibilität unterhalb einer bestimmten Temperatur. Dieser Anstieg deutet auf eine antiferromagnetische Ordnung in diesen Verbindungen hin, d.h. antiparallele Ausordnung der magnetischen Spins. Die Ordnungstemperaturen werden in diesem Fall als Néel-Temperaturen T_{N} bezeichnet. Die Ordnungstemperaturen liegen etwa im Bereich von 16 K bis 26 K (s. Tab. 4.9). Durch eine Extrapolation der $1/\chi$ - T -Kurven auf einen Wert von $1/\chi = 0$ lassen sich die paramagnetischen Curie Temperaturen, die auch als Weissche Konstanten Θ bezeichnet werden, bestimmen. Diese sind ein

Korrekturfaktor im Curie-Weiss-Gesetz $\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta}$, die für ein auftretendes kollektives magnetisches Ordnungsphänomen Hinweise liefern. In diesem Faktor werden die magnetischen Wechselwirkungen als Summe der einzelnen auftretenden Effekte berücksichtigt, wobei aus einem bestimmten Wert oder einem Vorzeichen nicht immer direkt auf ein bestimmtes Phänomen geschlossen werden kann [Lueken 1999]. Die aus den Messungen ermittelten Θ -Werte für die Manganchalkogenometallate sind alle sehr stark negativ ($-57(1)\text{K} - -66(1)\text{K}$), was ebenfalls für eine antiferromagnetische Ordnung spricht.

Tab. 4.9: Zusammenstellung der Ergebnisse aus den magnetischen Untersuchungen an MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$). T_N = Néel-Temperatur, Θ = Weissche Konstante, μ_{exp} = experimentell bestimmtes magnetisches Moment, $\mu_{\text{sat(exp)}}$ = Sättigungsmagnetisierung bei der jeweiligen Temperatur.

Verbindung	T_N / K	Θ / K	μ_{exp} / μ_B	$\mu_{\text{sat(exp)}} / \mu_B$
MnSb_2S_4	26.5(5)	$-66(1)$	6.86(5)	0.56(1) bei 4.5 K
MnSb_2Se_4	17.0(5)	$-60(1)$	5.96(5)	0.50(1) bei 4.5 K
MnBi_2S_4	22(1)	$-62(1)$	6.04(5)	0.44(1) bei 5 K
MnBi_2Se_4	16.0(5)	$-57(1)$	5.85(5)	0.48(1) bei 5 K

Um weitere magnetische Eigenschaften zu ermitteln, wurde das Magnetisierungsverhalten ober- und unterhalb der Ordnungstemperaturen analysiert. Abb.4.9 gibt eine Auftragung der magnetischen Isothermen bei 4.5K (Sb-Verbindungen) bzw. 5K (Bi-Verbindungen) und jeweils 100K gegen variable magnetische Flussdichten wieder.

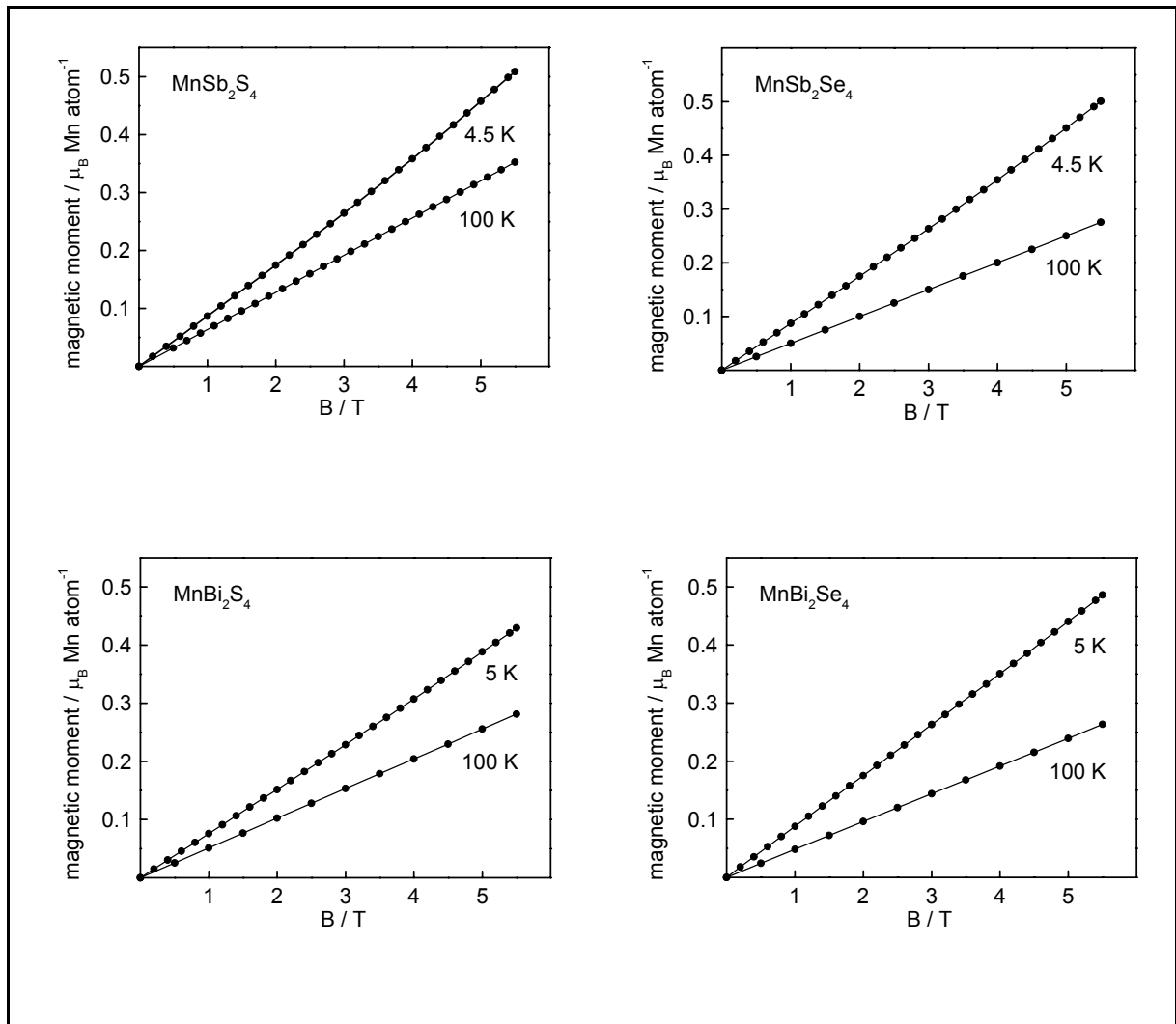


Abb. 4.9: Auftragung von magnetischen Isothermen für MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) bei zwei verschiedenen Temperaturen. Davon eine oberhalb- und eine unterhalb der ermittelten Ordnungstemperatur T_N .

Für alle vier untersuchten Substanzen ist ein typisch paramagnetisches Verhalten oberhalb T_N durch die linearen Verläufe bei 100K angezeigt. Aus den ebenfalls nahezu linearen Abhängigkeiten unterhalb der Ordnungstemperaturen kann auf einen sehr stabilen antiferromagnetischen Grundzustand geschlossen werden. Die Sättigungsmagnetisierung liegt zwischen $0.44(1)\mu_B$ und $0.56(1)\mu_B$. Dieser Wert gibt für die jeweilige Temperatur die maximale Magnetisierung für den Fall an, dass alle magnetischen Momente vollständig parallel angeordnet sind.

Wie sich die hier festgestellte, antiferromagnetische Ordnung in diesen schichtartig kristallisierenden Manganchalkogenometallaten in einer räumlichen Magnetstruktur wiederge-

ben lässt, muss durch eine weitere Sonde untersucht werden. Die Methode der Wahl zur Analyse der Magnetstruktur ist die Neutronenbeugung, welche aufgrund der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Neutronen und den in den betrachteten Substanzen vorhandenen magnetischen Elementen für dieses Problem prädestiniert ist. Interessante Fragestellungen über die Ordnung der magnetischen Momente entlang der Oktaederketten, innerhalb der Schichten oder sogar zwischen den über nicht-bindende Wechselwirkungen verknüpften Schichten können auf diesem Wege beantwortet werden. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsmessungen werden im Folgenden dargelegt.

4.7.3 Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Ermittlung der Magnetstruktur von MnP_nQ_4 ($P_n=\text{Sb, Bi}$; $Q=\text{S, Se}$)

4.7.3.1 Erläuterungen zur Auswertung von Neutronenpulverdiffraktogrammen und zur magnetischen Neutronenstreuung

Neutronen haben ein magnetisches Moment und können deshalb als Sonde zur Bestimmung von magnetischen Ordnungen verwendet werden. Der „ROTAX“-Neutronenstrahl ist unpolarisiert, d.h. die eine Hälfte der Neutronen hat Spin-up, die andere Hälfte hat Spin-down. Die Folge ist, dass sich die Streuung an den Atomkernen und die Streuung an den magnetischen Spins im Beugungsdiagramm addieren. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, aus Messungen ober- und unterhalb der jeweiligen Ordnungstemperaturen Differenzdiagramme zu bilden (s. Abb. 4.10, Seite 51). Diese geben dann nur das reine magnetische Beugungsbild wieder. Die Neutronen treten in Wechselwirkung mit in einer Verbindung existierenden magnetischen Momenten. Diese stammen typischerweise von 3d-, 4f- und 5f-Elementen mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen. Im paramagnetischen Bereich oberhalb der Néel-Temperatur (T_N) streuen die Neutronen an den Momenten und tragen auf diese Weise zur so genannten paramagnetischen Streuung bei. Im Beugungsdiagramm wird die paramagnetische Streuung im vorderen d -Wert-Bereich als Untergrundstreuung sichtbar, die zu größeren d -Werten hin ansteigt. Die Orientierung der paramagnetischen Momente erfolgt hier völlig statistisch und aufgrund der fehlenden 3-dimensionalen Ordnung der Momente lassen sich keine Bragg-Peaks beobachten. Wird eine Substanz jedoch unter die Néel-Temperatur abgekühlt, so erfolgt eine Ausordnung

der magnetischen Momente der Probe. Im einfachsten antiferromagnetischen Fall würde sich eine antiparallele Anordnung ergeben. Ab diesem Punkt tritt Interferenz der gestreuten Neutronen auf (Bragg-Streuung) und die gebildete Magnetstruktur wird durch Bragg-Peaks im Beugungsbild angezeigt. Man kann somit sagen, dass die Neutronenstreuung nur die geordneten magnetischen Momentkomponenten in einer Verbindung misst. Die magnetischen Bragg-Intensitäten sind dabei proportional zum Quadrat der sich aufbauenden Magnetisierung. Das führt dann mit abnehmender Temperaturen zu ansteigenden Intensitäten (s. Abb. 4.12, Seite 54 und Abb. 4.16, Seite 59). Oft geht die Magnetisierung dann in eine Sättigung über, was durch eine Abflachung der Intensität vs. Temperatur-Kurve sichtbar wird. Wenn die magnetische Bragg-Streuung zunimmt, verringert sich die paramagnetische Untergrundstreuung. Das ist in den Beugungsdiagrammen sichtbar und hilft oft als Nachweis, dass die zusätzlich auftretenden neuen Reflexe tatsächlich einen magnetischen Ursprung haben. Eine erste Unterscheidung für oder gegen eine bestimmte Grundform der Magnetisierung lässt sich aus folgender Tatsache treffen. Ferromagnetische Strukturen erzeugen Magnetreflexe auf den Kernreflexen, während hingegen antiferromagnetische Magnetstrukturen durch die antiparallele Ordnung der Momente fast immer als Überstrukturen der kristallographischen Zellen auftreten und somit Überstrukturreflexe erzeugen. Da die magnetische Streuung an den Valenzelektronen erfolgt, gibt es einen magnetischen Formfaktor. Dieser Formfaktor fällt zum Beispiel für die 3d- schneller ab als für die 4f-Elektronenhüllen. Der magnetische Formfaktor ist der Grund, warum die magnetischen Reflexe nur bei großen d -Werten zu beobachten sind. Tab. 4.10 gibt die genauen Charakterisierungen der Detektoren des ROTAX-Diffraktometers wieder. Die Magnetstrukturreflexe sind fast ausschließlich im niedrigen 2θ -Bereich bzw. hohen d -Wert-Bereich zu finden, d.h. hauptsächlich in Bank 1 (s. Abb. 4.11 (Differenzplots) und Kap. 9.2.4).

Tab. 4.10: Charakterisierung der drei verschiedenen Detektoren (Bänke) an ROTAX

	Bank 1	Bank 2	Bank 3
Abstand Probe–Detektor [mm]	1915	1130	1125
2θ (Detektormitte) [°]	17.24	52.62	122.18
2θ -Bereich [°]	6.3-28.3	34.5-71.0	99.2-145.5
d -Wert-Bereich [Å]	1.5-20	0.6-7.0	0.3-3.0

Auf den Einfluss der Neutronenstreu­längen der verschieden Elemente wurde in Kap. 4.6 bereits hingewiesen. Die vollständige Bestimmung der magnetischen Struktur einer Verbindung beinhaltet die Bestimmung der magnetischen Einheitszelle und die Bestimmung von Größe und Richtung aller in dieser Einheitszelle vorhandenen magnetischen Momente.

4.7.3.2 Ermittlung der Magnetstrukturen von $\text{Mn}Pn_2Q_4$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$)

4.7.3.2.1 Ermittlung der magnetischen Elementarzelle

Zur Bestimmung der magnetischen Einheitszelle wird versucht die auftretenden Magnetreflexlagen zu indizieren. Dies ist gleichbedeutend damit, den magnetischen Ausbreitungsvektor (Modulationsvektor oder propagation vector (k)) zu bestimmen. Das Konzept des Ausbreitungsvektors ist besonders dann hilfreich, wenn man beispielsweise eine modulierte magnetische Überstruktur vorliegen hat. Die Magnetstruktur lässt sich dann nämlich durch die kristallographische Elementarzelle beschreiben. Das bedeutet, man bestimmt Größe und Richtung der magnetischen Momente in der Kristallstrukturzelle und kann dann mit Hilfe des k -Vektors die Momentverteilung an jedem Ort des Kristalls ausrechnen. Zur Indizierung werden zunächst die Gitterparameter der Kristallstruktur benötigt, sowie die aus den gebildeten Differenzdiffraktogrammen ermittelten magnetischen Reflexpositionen. In folgender Abb. 4.10 sind die reinen magnetischen Reflexlagen für $\text{Mn}Pn_2Q_4$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$) anhand der Differenz von Beugungsbildern bei 1.6K und 30K (unterhalb bzw. oberhalb T_N , vgl. Tab. 4.9 in Kap. 4.7.2.2) dargestellt.

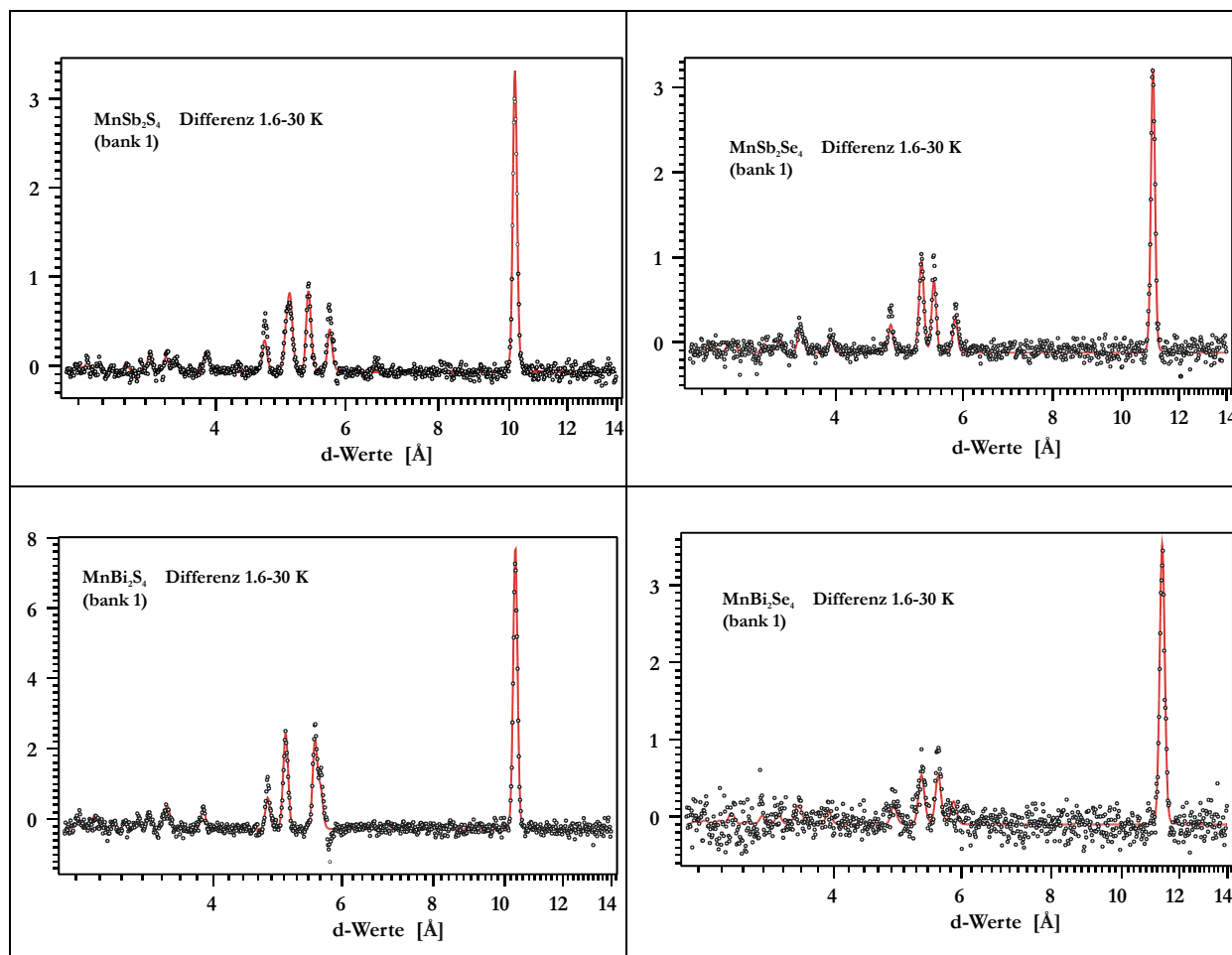


Abb. 4.10: Differenzdiffraktogramme zwischen 1.6K und 30K für $\text{Mn}Pn_2Q_4$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$). Es werden dadurch die reinen, zusätzlichen Magnetreflexlagen und Magnetintensitäten für den in diesen Verbindungen auftretenden Antiferromagnetismus sichtbar. Anhand der ähnlichen Anordnung der Reflexe ist für alle vier Verbindungen dieselbe Art des Magnetismus wahrscheinlich. Alle zeigen den starken, als 000^\pm -Peak der Magnetstruktur bezeichneten Reflex bei den jeweils höchsten d -Werten. MnBi_2Se_4 zeigt jedoch einige Abweichungen, die bei der 3-dimensionalen Darstellung in Abb. 4.13 deutlich erkennbar sind.

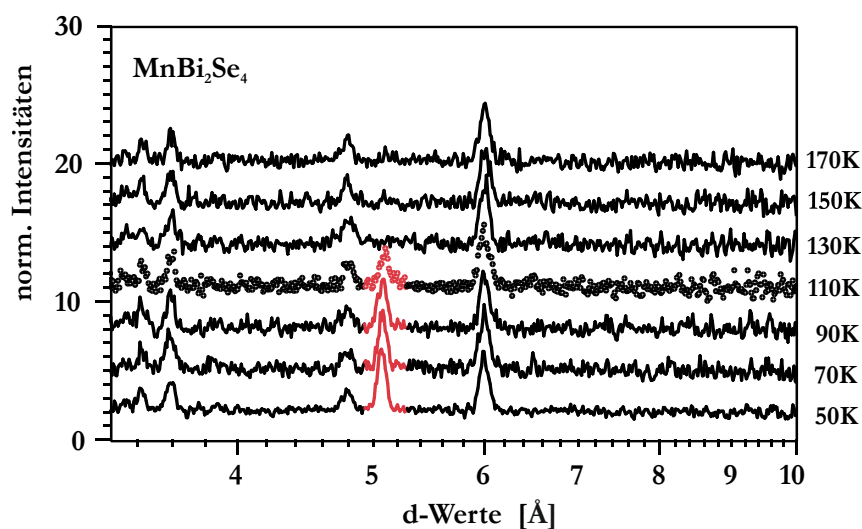
Abb. 4.12 (s. Seite 54) zeigt 3D-Darstellungen von temperaturabhängigen Neutronenpulverdiffraktogrammen. Es ist erkennbar, dass ab einer bestimmten Temperatur zusätzliche Reflexe neben den Kristallstruktureflexen auftreten. Die jeweiligen Diffraktogramme sind gelb gekennzeichnet. Da die Beugungsbilder nicht kontinuierlich, sondern in kleinen Temperatursprüngen aufgenommen wurden, entsprechen die daraus ablesbaren Néel-Temperaturen nicht exakt den aus magnetischen Messungen bestimmten. Ein Vergleich

der Werte ergibt jedoch eine gute Übereinstimmung (vgl. Tab. 4.11). MnBi_2Se_4 weicht hierbei etwas von den anderen drei Verbindungen ab, was auf die unterschiedliche Zusammensetzung (s. Kap. 4.6) sowie, in untergeordneter Weise, von einer geringen MnO-Fremdphase (<3 Gew.-%, vgl. Abb. 4.11) herrührt.

Tab. 4.11: Vergleich der antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) aus magnetischen Untersuchungen und Neutronenbeugungsdaten. Die Fehler in den aus Neutronendaten ermittelten Umwandlungstemperaturen liegen bei ± 1 K [Kockelmann 2003].

	MnSb_2S_4	MnSb_2Se_4	MnBi_2S_4	MnBi_2Se_4
T_N / K (aus magn. Messungen, vgl. Kap. 4.9.2.2)	26.5(5)	17.0(5)	22(1)	16.0(5)
T_N / K (aus Neutronendiffraktogrammen)	27.9	19.2	19.5	23.1

Abb. 4.11: Vergleich einer Serie von Neutronenpulverdiffraktogrammen von MnBi_2Se_4 bei unterschiedlichen Temperaturen (50K-170K). Unterhalb 130K ist deutlich ein zusätzlicher starker Bragg-



Peak erkennbar (rot gekennzeichnet). Dieser liegt oberhalb von T_N (MnBi_2Se_4)=16K und stammt von der Fremdphase an MnO (<3 Gew.-%; T_N =118K [Shaked 1988]).

Aus den Diagrammen (vgl. Abb. 4.10 und 4.12) geht hervor, dass die untersuchten Manganchalkogenometallate antiferromagnetisch ausordnen. Wie weiter oben beschrieben ist, kennzeichnet sich Antiferromagnetismus durch Überstruktureflecke. Die Magnetreflexe in diesem Fall sind nicht auf die Kernreflexpositionen (Kristallstruktureflecke) beschränkt.

Bei der Differenzbildung bleiben keine Beiträge an den Kernstruktur-Peakpositionen übrig. Somit kann Ferromagnetismus ausgeschlossen werden. Eine Indizierung wird dann, wenn kein Modell der Magnetstruktur für z.B. eine isotype Verbindung bekannt ist, mit klassischen kommensurablen antiferromagnetischen Zellen versucht. Beispiele hierfür sind etwa die Verdoppelung der Gitterparameter in verschiedene Richtungen, was einem Modulationsvektor von $k=[\frac{1}{2},0,0]$, $k=[0,\frac{1}{2},0]$ oder $k=[0,0,\frac{1}{2}]$ entsprechen würde. Auch eine Verdreifachung oder sonstige Vervielfältigungen der kristallographischen Zellachsen analog $k=[\frac{1}{3},0,0]$, $k=[0,\frac{1}{3},0]$ oder $k=[0,0,\frac{1}{3}]$ wurden ausprobiert. Eine Indizierung der Magnetreflexe konnte mit diesen Zellparametern nicht erreicht werden. Die Versuche zur Indizierung und Verfeinerung erfolgten mit den Programmen GSAS [GSAS 1994] oder IC-POWLS [**In**commensurate-**Pow**der **L**east **S**quares, Kockelmann 1995]. Es lässt sich der Schluss ziehen, dass in diesen Verbindungen eine langreichweitig modulierte antiferromagnetische Struktur existent ist, welche entweder kommensurabel (rational darstellbarer k -Vektor) oder inkommensurabel (irrational darstellbarer k -Vektor) sein kann.

Um weitere Aussagen über die Modulation der Magnetstruktur treffen zu können, muss der Ausbreitungsvektors k bestimmt werden. Dies erfolgt mit dem Programm IC-KS (**In**commensurate **k**-vector search, [Kockelmann 1995]). Die Suche entlang der Hauptachsen a,b,c führte zu einem Modulationsvektor parallel zur kristallographischen b -Achse, also entlang der MnQ₆-Oktaederketten: $k=[0,k_y,0]$ mit k_y um etwa 0.375 ($\frac{3}{8}$). Dieser Faktor bedeutet, dass in der Magnetstruktur auf 8 kristallographische Zellen 3 Wellenlängen (Perioden) der magnetischen Ordnung kommen. Zur Überprüfung der Ergebnisse wird jeweils ein theoretisches Neutronenpulverdiffraktogramm unter Einbeziehung neuer Randbedingungen generiert und mit den experimentell gemessenen verglichen. Die Modulation mit der besten Übereinstimmung in den Reflexlagen und -intensitäten wird zur weiteren Verfeinerung eingesetzt und somit Schritt für Schritt auf die vorhandene Magnetstruktur geschlossen.

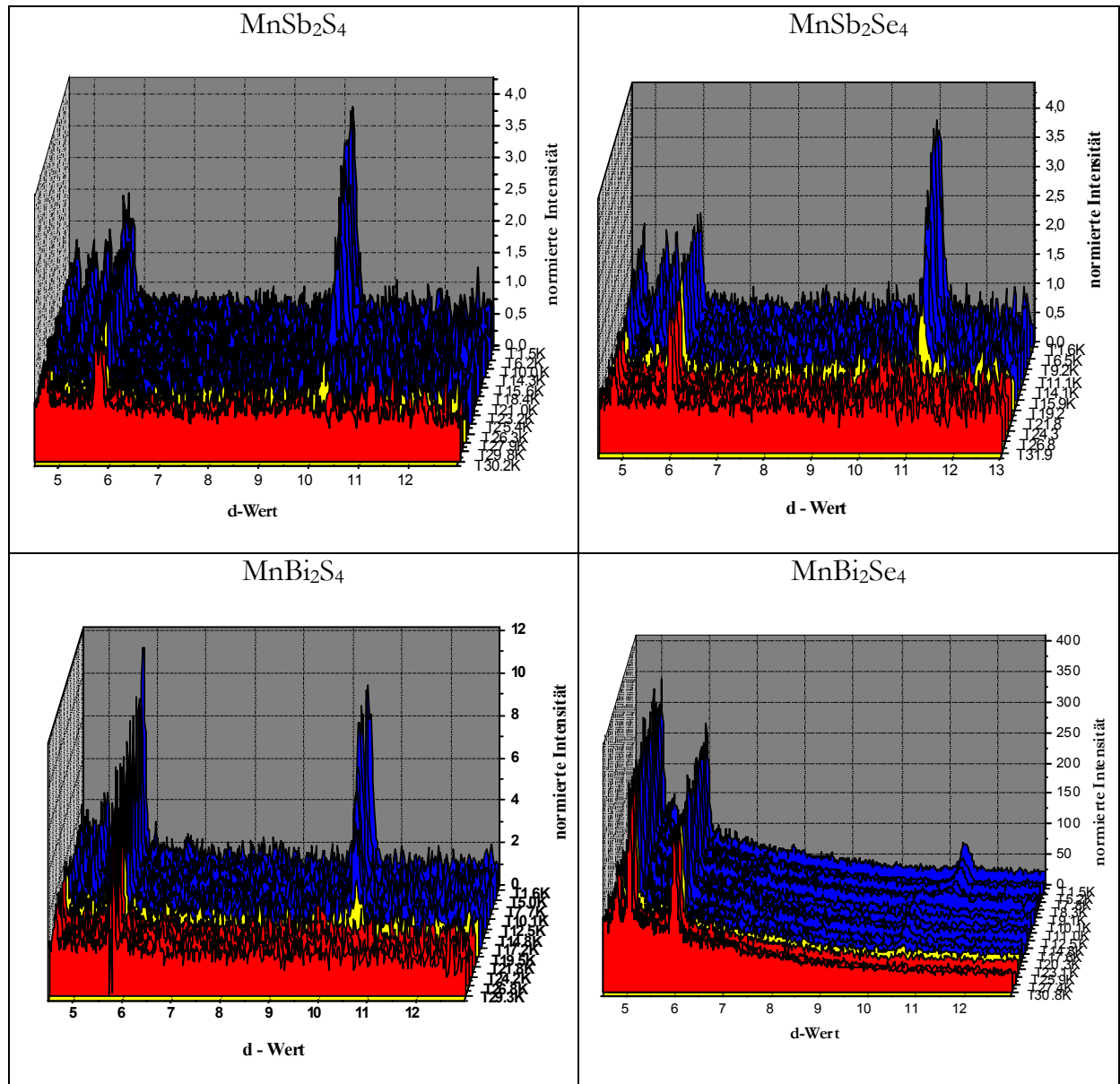


Abb. 4.12: 3-dimensionale Darstellung der Neutronenpulverdiffraktogramme von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn}=\text{Sb, Bi}$; $\text{Q}=\text{S, Se}$) bei tiefen Temperaturen oberhalb und unterhalb der Néel-Temperatur. Die Farben sind wie folgt gewählt: Rot: Bereich oberhalb der Ordnungstemperatur. Gelb: Diffraktogramm mit dem ersten Auftreten zusätzlicher, zur Magnetstruktur gehörender Reflexe. Die Temperatur, bei der dieses Diffraktogramm aufgenommen wurde, entspricht somit ca. T_N (geringe Abweichung von den aus magnetischen Untersuchungen ermittelten Werten ergeben sich aus den gewählten Temperatursprüngen der Messungen). Blau: Bereich unterhalb der Umwandlungstemperatur. Deutlich sind zusätzliche, teils starke Bragg-Reflexe der Magnetstruktur erkennbar. Für MnSb_2S_4 , MnSb_2Se_4 und MnBi_2S_4 treten die gleichen Reflexlagen-Muster auf, was auf eine gleiche Magnetstruktur schließen lässt. MnBi_2Se_4 zeigt ein abweichendes Muster, vor allem einen Sprung des 000-Reflexes um $d \approx 11 \text{ \AA}$ herum, was eine differierende Magnetstruktur impliziert.

gen auftretende Reflex (s. Abb. 4.10 und 4.12) bei höchstem d -Wert dem 000^\pm -Reflex der Magnetstruktur entspricht. Die Bezeichnung 000^\pm -Reflex ergibt sich durch die aufgrund der Magnetstruktur erzeugten Satellitenreflexe. Diese werden durch $k=[0, k_y, 0]$ indiziert und haben die Form $d=(h,$

$k, l) \pm [0, k_y, 0] = (h, k \pm k_y, l)$. Das Auftreten dieser

000^\pm -Reflexe zeigt, dass es magnetische Momente in der ac -Ebene geben muss. Parallel zur b -Achse (d.h. parallel zum Streuvektor) verlaufende Momente würden eine Auslöschung dieser Reflexe hervorrufen. Der Grund dafür ist die allgemeine Eigenschaft der magnetischen Neutronenstreuung, dass Momentkomponenten, welche parallel zum Streuvektor verlaufen, keinen Anteil an der magnetischen Bragg-Streuung beitragen. Als ein weiteres, wichtiges und einschränkendes Indiz ist das ausnahmslose Auftreten von Magnetreflexen erster Ordnung („ $1k$ “-Reflexe) zu bewerten. Reflexe höherer Ordnungen werden zum Beispiel für eine Rechteckmodulation (z.B. „ $3k$ “-Reflexe) bei d -Werten weit oberhalb 10 \AA beobachtet. Dieser Hinweis lässt eine Beschränkung auf antiferromagnetisch modulierte Magnetstrukturen zu, aus

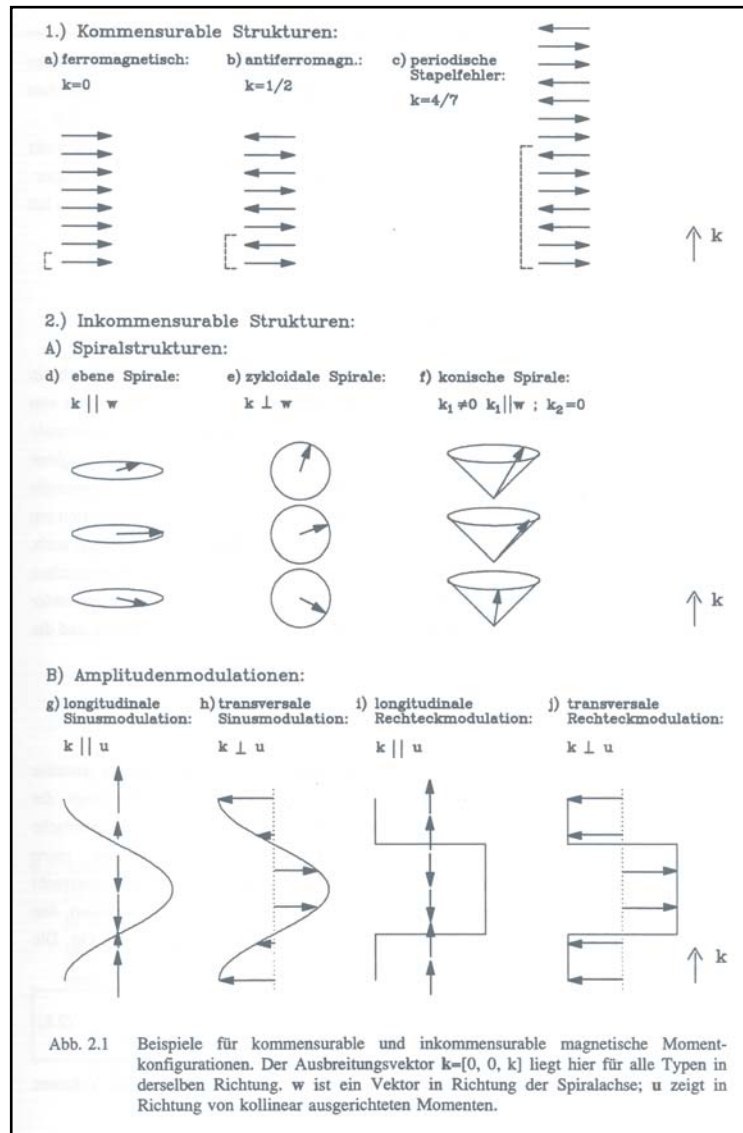


Abb. 4.14: Beispiele für kommensurable und inkommensurable Arten der magnetischen Momentmodulation [Kockelmann 1995].

lässt eine Beschränkung auf antiferromagnetisch modulierte Magnetstrukturen zu, aus

deren Form nur Reflexe 1.Ordnung erzeugt werden. In diesem Falle sind das spiralförmige und sinusförmig amplitudenmodulierte Momentkonfigurationen. Abb. 4.14 gibt einen Überblick über kommensurable und inkommensurable Arten der Momentmodulation. Für nähere Informationen siehe beispielsweise [Prandl 1978, Kockelmann 1995]. Generierte Neutronenpulverdiffraktogramme für den Fall einer spiralartigen Struktur mit einer Spiralachse entlang der b -Achse (d.h. Drehung der Momente in der ac -Ebene) führt ebenso wenig zu einer Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Beugungsbildern, wie eine sinusförmige Modulation mit einem Modulationsvektor parallel zur kristallographischen a -Achse und können somit ausgeschlossen werden.

Die qualitativ beste Übereinstimmung für die Reflexlagen und -intensitäten zwischen theoretischen und experimentellen Diffraktogrammen wird durch eine sinusförmig modulierte Magnetstruktur mit Momenten parallel zur c -Achse. Der Ausbreitungs- bzw. Modulationsvektor liegt entlang der MnQ_6 -Oktaederstränge (parallel $[010]$). Die Art der Modulation für MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}; \text{Q} = \text{S, Se}$) wird in Abb. 4.16 skizziert.

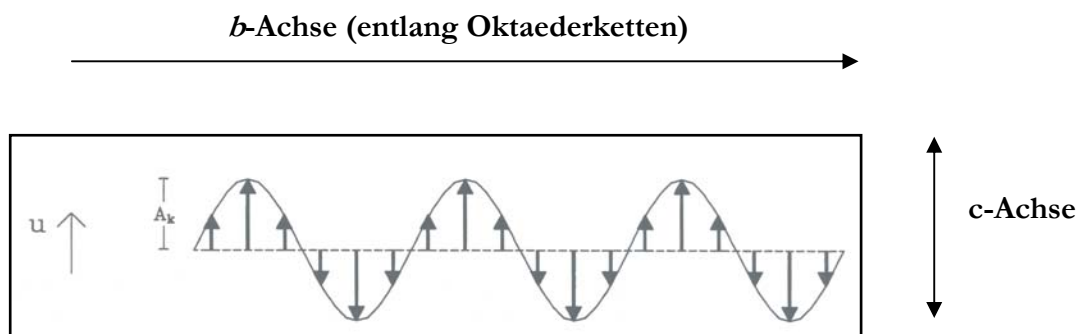


Abb. 4.15: Transversale Sinusmodulation der Magnetstruktur in MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}; \text{Q} = \text{S, Se}$). Der Modulationsvektor liegt entlang der kristallographischen b -Achse. Die magnetischen Momente parallel $[001]$.

Da die magnetischen Momente die c -Achse als Vorzugsrichtung aufweisen und somit senkrecht auf dem Ausbreitungsvektor stehen, liegt ein Spezialfall einer Amplitudenmodulation, nämlich die transversale Sinusmodulation vor (s. Abb. 4.15). Dieser Modulationstyp gilt jeweils für die einzelnen Oktaederstränge. Da jedoch zwei verschiedene Mn-Lagen die Oktaederstränge aufbauen, ist es wichtig zu überprüfen, in welcher Form die Magnetstrukturen auf diesen magnetischen Positionen zueinander orientiert sind. Eine

theoretisch mögliche Phasenverschiebung zwischen den verschiedenen Mn-Lagen würde bei ca. 8.5 Å einen (001)-Bragg-Reflex erzeugen, welcher aber für keine Verbindung detektiert wird. Es treten im Allgemeinen keine magnetischen Satellitenreflexe (h,k,l) -Reflexen mit ungeradem l -Index auf. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Modulation auf $2a$ und $2c$ in Phase verläuft und auch der Betrag und die Orientierung in Bezug auf den Ausbreitungsvektor gleich sind.

4.7.3.2.3 Diskussion

Als Fazit aus den beiden vorherigen Abschnitten kann für alle vier Manganchalkogenometallate als Grundmodell eine transversal sinusmodulierte Magnetstruktur festgestellt werden. Jedoch gibt es zwischen den untersuchten Verbindungen und da im Besonderen zwischen den beiden Mangan-Chalkogenoantimonaten sowie MnBi_2S_4 im Vergleich zu MnBi_2Se_4 einige Abweichungen. Der wichtigste Reflex, der die Magnetstrukturen dieser Verbindungen charakterisiert und die Größe der magnetischen Einheitszelle festlegt, ist der 000^\pm -Reflex, dessen d -Wert der neuen magnetischen b^* -Achse entspricht. Vergleicht man für die vier untersuchten Substanzen den temperaturabhängigen Intensitätsverlauf sowie die Position dieses 000^\pm -Reflexes, so zeigen sich folgende Unterschiede. Für die beiden monoklinen Verbindungen MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 nimmt die Intensität bei ansteigender Temperatur stetig ab, und verschwindet bei der jeweiligen Umwandlungstemperatur vollständig (s. Abb. 4.16). Das ist verständlich und sinnvoll für den Übergang von der antiferromagnetischen Ordnung in den paramagnetischen Zustand. Die Position des 000^\pm -Reflexes bleibt bis zum Zusammenbruch der magnetischen Ordnung relativ konstant, was bedeutet, dass die magnetische Elementarzelle keinen temperaturabhängigen Veränderungen unterliegt. Bei MnBi_2S_4 ist der Intensitäts-Temperatur-Verlauf ähnlich dem der vorher besprochenen Mn-Chalkogenoantimonaten. Bei der Auftragung der Position gegen die Temperatur ist jedoch deutlich eine Verschiebung des 000^\pm -Reflexes zu größeren Werten erkennbar. Die magnetische Einheitszelle in MnBi_2S_4 dehnt sich somit bis zur Zerstörung der Ordnung temperaturabhängig aus. Eine besonders starke Abweichung zeigt MnBi_2Se_4 , die schon im Intensitäts-Temperatur-Diagramm im Bereich von etwa 7K-13K eine Anomalie aufweist, indem kurzfristig ein Ansteigen und Absenken der Intensität zu beobachten ist. Deutlich erkennbar ist ein Sprung der magnetischen Zelle im

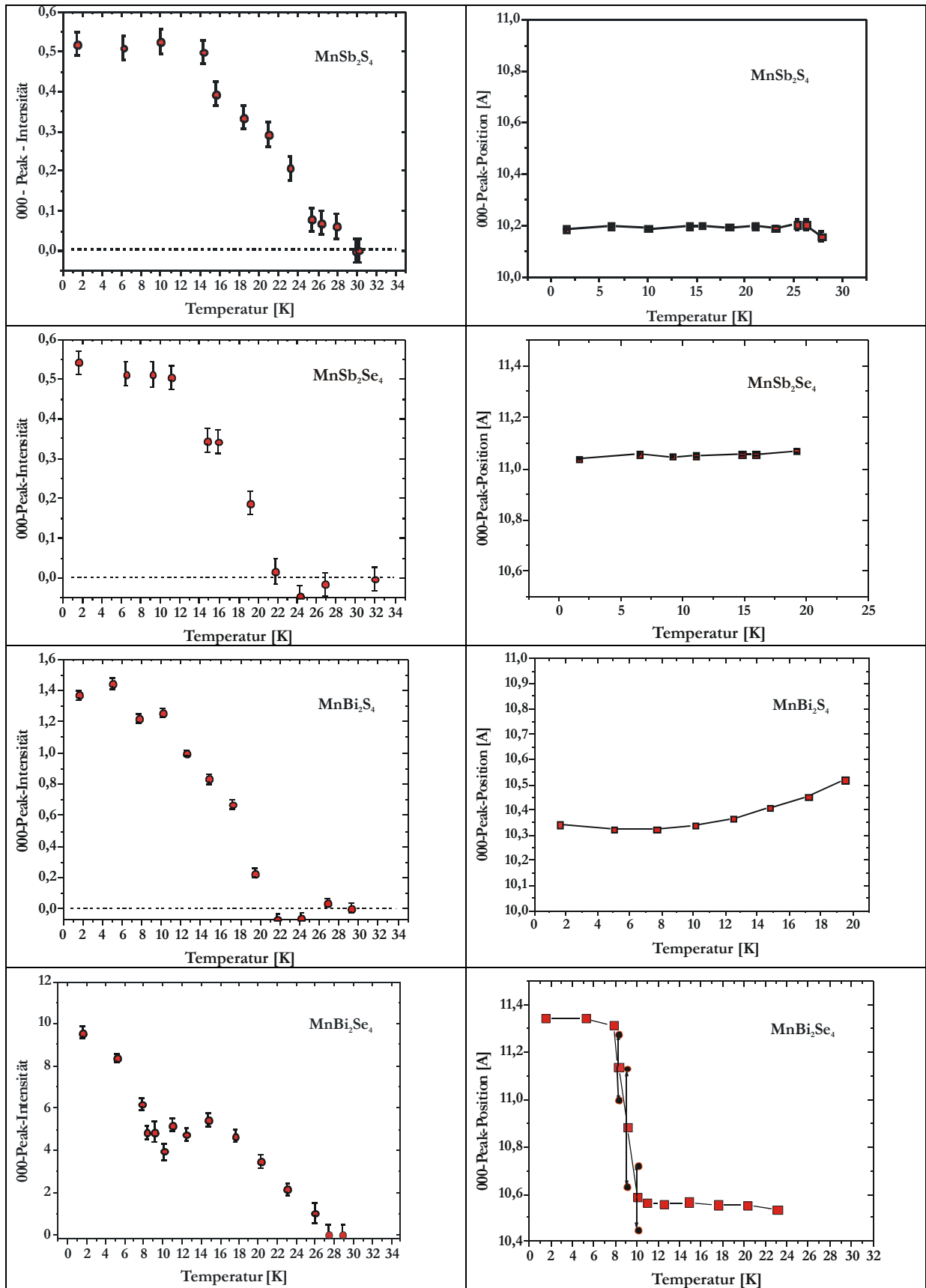


Abb. 4.16: 000[±]-Peakintensität vs. Temperatur (**linke Spalte**) und 000[±]-Peakposition vs. Temperatur (**rechte Spalte**) für $\text{Mn}Pn_2Q_4$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$). Erklärungen siehe Text.

Bereich von 8 K-12 K. Dieser wird auch in der 3-D-Darstellung der Neutronenpulverdiffraktogramme von MnBi_2Se_4 sichtbar (s. Abb. 4.12). Im Zwischenbereich bilden sich zwei unterschiedliche magnetische Strukturen aus, deren unterschiedlichen Reflexpositionen anhand der rot-schwarzen Kreise gekennzeichnet sind (s. Abb. 4.16, unten rechts). Die schwarz-roten Quadrate geben in diesem Bereich jeweils den Mittelwert an. Die Endwerte der Magnetstrukturverfeinerung gibt Tab. 4.12 wieder.

Tab. 4.12: Zusammenstellung der Endergebnisse zur Magnetstrukturanalyse (für 1.6K) von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$). Alle vier Verbindungen haben eine transversal sinusmodulierte Magnetstruktur entlang [010] mit Momentrichtung parallel der c-Achse. Für alle vier Verbindungen werden die Amplituden sowie die Richtung der Momente (Winkel zur c-Achse) angegeben. Außerdem werden die Modulationsvektoren und die daraus bestimmten b^* -Gitterkonstanten, d.h. die magnetische Größe der Zelle sowie das effektive magnetische Moment aufgelistet. Das Modell 1 gilt wie bei den Raumtemperaturanalysen für ein Modell ohne Mischbesetzung, das Modell 3 für ein Modell mit Mischbesetzung (vg. Kap. 4.6).

	MnSb_2S_4	MnSb_2Se_4	MnBi_2S_4	MnBi_2Se_4
Amplitude: Modell 1 (Ak) Modell 3	6.5(1) μ_{B} / Mn	5.7(1) μ_{B} / Mn	5.9(1) μ_{B} / Mn 6.2(1) μ_{B} / Mn	4.0(1) μ_{B} / Mn 4.3(1) μ_{B} / Mn
Effektives magn. Moment (Ak/ $\sqrt{2}$)	4.6(1) μ_{B} / Mn	4.0(1) μ_{B} / Mn	4.2(1) μ_{B} / Mn 4.4(1) μ_{B} / Mn	2.8(1) μ_{B} / Mn 3.0(1) μ_{B} / Mn
Modulationsvektor k_y	0.371(1)	0.357(1)	0.377(1) 0.378(1)	0.356(3) 0.356(4)
$b^* = b/k_y$ [Å]	10.1946	11.0761	10.3403 10.3129	11.4283 11.4283

Alle Rechnungen enthalten den magnetischen Formfaktor für Mn^{2+} , der auf den Koeffizienten in [Brown 1995] basiert.

Ein Vergleich der Magnetstrukturamplituden, die den Maximalwert der magnetischen Momente der Mn-Atome angeben, zeigt, dass diese für MnSb_2S_4 , MnSb_2Se_4 und MnBi_2S_4

sehr gut mit denen aus magnetischen Untersuchungen ermittelten übereinstimmen (s. Tab. 4.9 in Kap. 4.7.2.2). Die effektiven magnetischen Momente, sind für alle vier Verbindungen deutlich geringer, was möglicherweise daher kommt, dass die Neutronenbeugungsuntersuchungen Nullfeldmessungen sind, während die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen im Magnetfeld (ca. 5 Tesla) durchgeführt wurden. Das MnBi_2Se_4 weist hier eine schon aufgrund der unterschiedlichen Diffraktogramme zu erwartende Abweichung in den beiden angegebenen magnetischen Momenten auf. Wie schon weiter oben angedeutet, ist dies wahrscheinlich eine Auswirkung der Mischbesetzung und damit dem niedrigeren Anteil an Mn-Atomen bzw. den entsprechenden magnetischen Spins.

Die Modulationsvektoren oder auch der „propagation vector“, die die antiferromagnetische Elementarzelle über die Gleichung $b^* = b/k_y$ beschreibt, zeigt für die beiden Manganchalkogenoantimonate sowie für MnBi_2Se_4 Verbindungen einen inkommensurablen, d.h. nicht rational darstellbaren Wert an, während für MnBi_2S_4 in etwa eine kommensurable Magnetstruktur mit einem Modulationsvektor von ca. $\frac{3}{8}$ bestimmt wird.

Die sich daraus ergebenden, für die neuen magnetischen Elementarzellen charakteristischen Werte der Gitterkonstanten b^* zeigen mit Werten von 10.1946 Å (MnSb_2S_4), 11.076 Å (MnSb_2Se_4), 10.3403 Å (MnBi_2S_4) und 11.4283 Å (MnBi_2Se_4) die Auswirkung der antiferromagnetischen Kopplung auf die Größe der ursprünglichen kristallographischen Zelle an, deren b -Achse unterhalb der Néel-Temperatur etwas mehr als verdreifacht wird.

4.7.4 Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Um eine Unterscheidung der beiden kristallographisch nicht äquivalenten Sb-Atome in MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 zu ermöglichen, wurde die Mößbauer-Spektroskopie als eine weitere spezielle Sonde zur Ermittlung von atomaren Zusammenhängen in Ergänzung zur Röntgenstrukturanalyse eingesetzt. Erstere erlaubt unter anderem die Unterscheidung von verschiedenen Oxidationsstufen, sowie eine Betrachtung der näheren Koordinationssphäre der betrachteten Kerne. Im Falle der beiden Manganantimonchalkogenometallate wurden ^{121}Sb -Mößbauer-Spektren bei jeweils ca. 78 K aufgenommen (s. Abb.4.17). Beide Proben lagen in der Normaldruckmodifikation vor. Das Spektrum der Selen-Verbindung ist recht verrauscht, obwohl sie ca. zweimal so lange gemessen wurde wie die analoge

Schwefel-Verbindung, was daran liegt, dass nur ca. 60 mg reine Substanz vorhanden waren (115 mg wären ideal gewesen). Beim ersten Betrachten des Spektrums lässt sich sofort eine eindeutige Aussage über den vorherrschenden Oxidationszustand des Antimons treffen. Literaturwerte für die Isomerieverschiebung für einen absorbierenden Antimonkern liegen im Bereich von -17.0 bis -10.1 mm/s für Sb(III) und von -3.5 bis 1.2 mm/s für Sb(V) für eine $^{121}\text{SnO}_2$ -Quelle in einer SnO_2 -Matrix bei 78 K [Vértés 1979]. Der experimentelle Isomerishift von jeweils ca. -14 mm/s zeigt klar, dass nur Sb^{3+} vorliegt. Sb^{5+} kann somit sicher ausgeschlossen werden.

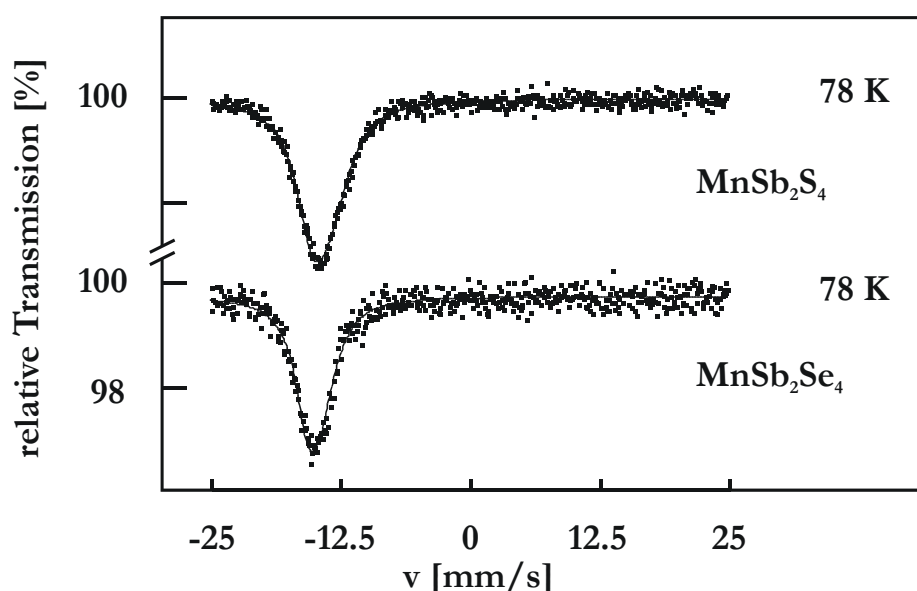


Abb.4.17: Vergleich der ^{121}Sb -Mössbauer-Spektren (78K) von monoklinem MnSb_2S_4 bzw. MnSb_2Se_4 (jeweils Normaldruckmodifikation). Die Signale der Antimonkerne liegen bei -14.23(8) mm/s (Sulfid) bzw. -14,8(1) mm/s (Selenid). Es liegt jeweils eindeutig nur Sb(III) vor.

Um aber die Frage nach einer Unterscheidung der verschieden koordinierten Sb-Atome zu beantworten, muss man sich die auftretenden Signale genauer ansehen. Zwei unterschiedliche Koordinationssphären würden zwei Signale bei differierendem Isomerishift erwarten lassen. Im Falle der untersuchten Verbindungen ist jedoch die Quadrupolaufspaltung (CQ) mit unter 1 mm/s relativ schwach, was auf eine einigermaßen homogene Umgebung des Sb schließen lassen sollte. Aufgrund der großen Linienbreite (LW) ist

eine Unterscheidung der kristallographisch unterschiedlichen Sb-Atome (CN=3+2+1 bzw. CN=3+2+2) nicht möglich. Die Überlagerung beider Signale führt wahrscheinlich zu einer künstlichen Verbreiterung des Signals und einer virtuellen Vergrößerung des elektrischen Feldgradienten (EFG), wodurch eine Unterscheidung verhindert wird. Tab. 4.13 gibt die ermittelten Werte für den Isomerieshift (ISO), die Quadrupolaufspaltung (CQ), die Linienbreite (LW) an.

Tab. 4.13: Daten zur ^{121}Sb -Mößbauerspektroskopischen Untersuchung von MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 .

Verbindung	T	ISO	LW	CQ	B
	<i>K</i>	<i>mm/s</i>	<i>mm/s</i>	<i>mm/s</i>	<i>T</i>
MnSb_2S_4	77.8	-14.23(8)	3.3(3)	0.9(2)	0
MnSb_2Se_4	77.8	-14.8(1)	2.9(6)	0.8(3)	0

4.8 Theoretische Berechnungen an MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4

4.8.1 Einleitung

Zum Verständnis der chemischen Bindung und der elektronischen Zustände in den beiden Chalkogenometallaten MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 wurden *ab initio* Rechnungen auf Basis von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden durchgeführt. Die verwendeten Methoden, Näherungen und Programme werden in Kapitel 4.8.2 kurz beschrieben.

Quantenmechanische Berechnungen ermöglichen es, die elektronischen Eigenschaften von Verbindungen vorherzusagen und teilweise auch zu quantifizieren. Als wichtigste grundsätzliche Frage sollte auf diesem Wege die Art der elektronischen Leitung in den betrachteten Manganchalkogenoantimonaten beantwortet werden. Dabei sollten die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden, die für beide Verbindungen halbleitende Eigenschaften erwarten lassen (s. Kap 4.7.1). Es sollten also die Bandstrukturen berechnet werden, aus denen die elektronische Charakteristik ermittelt werden und dann anhand von evtl. auftretenden Bandlücken zwischen Halbleiter und Metall unterschieden werden kann. Die relative Lage der verschiedenen Zustände – Mn-d-, Sb-p- und S-p- bzw. Se-p-

Zustände – zueinander und die höchsten besetzten bzw. die niedrigsten unbesetzten Zustände ergeben weitere Aufschlüsse zur elektronischen Struktur. Die Frage nach der Art der Wechselwirkungen zwischen den erwähnten Zuständen ist ebenfalls ein Baustein zur Erklärung der elektronischen Eigenschaften. Da in diesen Substanzen mit Mn^{2+} ein d^5 -Ion vorliegt, stellte sich außerdem die Frage nach der vorherrschenden Spinkonfiguration. Die Rechnungen zielten also darauf ab, ob Mn^{2+} im high-spin- oder im low-spin-Zustand zu beschreiben ist. Betrachtet man für MnSb_2S_4 (*mC28* und *oP28*) und MnSb_2Se_4 (*mC28*) die jeweiligen Mn-Q-Abstände und vergleicht sie mit tabellierten Werten für Mn^{2+} in high-spin- bzw. low-spin-Konfiguration, so erwartet man für alle drei Verbindungen einen high-spin-Zustand. So reichen die Abstände $d(\text{Mn-Q})$ in MnSb_2S_4 (*mC28*) von $2,546(3)\text{\AA}$ – $2,643(2)\text{\AA}$, was nahe an den Wert für eine Mn-S-Bindung mit high-spin Mn^{2+} ($2,615\text{\AA}$, [Shannon 1981]) herankommt. Für eine Mn-S-Bindung mit low-spin Mn^{2+} errechnet sich ein Abstand von $2,51\text{\AA}$ [Shannon 1976]. Mit Werten von $2,537(5)\text{\AA}$ – $2,692(3)\text{\AA}$ gilt für die orthorhombische Modifikation das gleiche. Der Wert für eine Mn(HS)-Se-Bindung errechnet sich zu $2,755\text{\AA}$ [Shannon 1981] und zeigt für MnSb_2Se_4 (*mC28*) mit Bindungslängen zwischen $2,604(3)\text{\AA}$, $2,788(2)\text{\AA}$, $2,790(5)\text{\AA}$ und $2,800(9)\text{\AA}$ ebenfalls eher eine high-spin Konfiguration des Mangans an. Für eine Mn-Se-Bindung mit low-spin Mn^{2+} errechnet sich ein Abstand von $2,65\text{\AA}$ [Shannon 1976].

Die Möglichkeiten der spinpolarisierten Berechnung erlauben Aussagen über den zu erwartenden Magnetismus (ferromagnetisch, antiferromagnetisch oder andere Arten) der beiden Verbindungen und über auftretende Spinkopplungen. In nicht spinpolarisierten (NSP) Rechnungen sind alle elektronischen Zustände spinentartet, d.h. die Energie der Elektronen ist unabhängig von ihrem Spinzustand. In spinpolarisierten Rechnungen dagegen wird eine Vorzugsrichtung erzwungen. Die Spinentartung ist aufgehoben, es werden 1-Elektronen-Zustände beschrieben, die für eine Spinrichtung niedrigere Energie haben können, als für die entgegengesetzte. Erstere wird dann bevorzugt besetzt und es kommt zu einem Spinüberschuss für eine Richtung. Daher leiten sich die Bezeichnungen „Majoritätsspin“ (α) und „Minoritätsspin“ (β) ab. Als Beispiel ist für Mn^{2+} im high spin Zustand $n(\alpha)-n(\beta) = 5$, d.h. alle 5 d-Elektronen besetzen Zustände mit einer Spinrichtung. Für entartete d-Zustände wäre dies nach der Hund'schen Regel zu erwarten. Dies gilt jedoch nicht, wenn man eine oktaedrische Umgebung um ein Zentralatom betrachtet, da die e_g -Zustände energetisch höher liegen als die t_{2g} -Zustände. Spinentartete t_{2g} - und e_g -

Orbitale sollten dann bei entsprechend großer Aufspaltung zur Besetzung der t_{2g} -Zustände mit Spinpaarung und damit zu einer low-spin-Konfiguration führen. Es sind damit grundsätzlich drei verschiedene Konkurrenzsituationen denkbar:

1. d-Orbitale gänzlich entartet (gleiche Energie für alle 10 Plätze)
2. d-Orbitale in t_{2g} und e_g degeneriert, aber spinentartet (je 6 bzw. 4 Plätze gleicher Energie; 2-Elektronen-Zustände)
3. d-Orbitale in t_{2g} und e_g degeneriert und Spinentartung aufgehoben (zweimal 3 bzw. zweimal 2 Positionen gleicher Energie: $t_{2g}(\text{up})$, $t_{2g}(\text{down})$, $e_g(\text{up})$, $e_g(\text{down})$; 1-Elektronen-Zustände)

Diese drei Möglichkeiten sind in Abbildung 4.18 schematisch dargestellt.

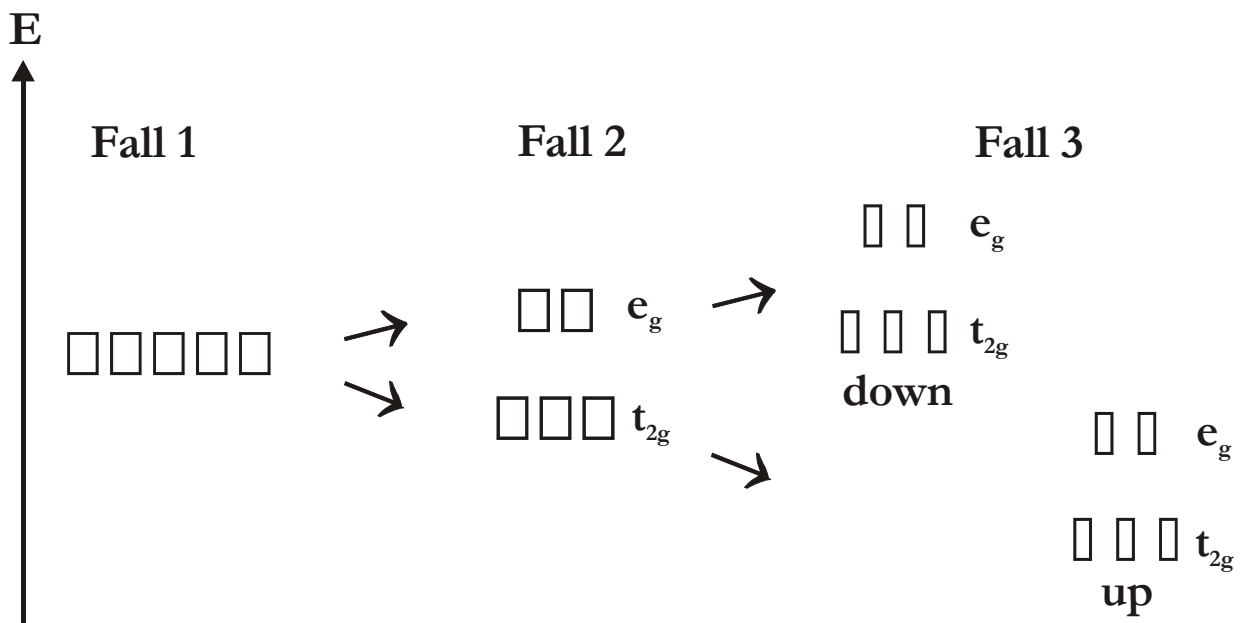


Abb. 4.18: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Konkurrenzsituationen für die Besetzung und Aufspaltung der Mn-d-Orbitale. **Fall 1:** komplette Entartung; dadurch alle 10 Plätze energetisch gleichwertig. **Fall 2:** Degeneration in t_{2g} - und e_g -Orbitale; jeweils 6 bzw. 4 Plätze energetisch gleichwertig (2-Elektronen-Zustände). **Fall 3:** Degeneration in t_{2g} - und e_g -Orbitale und Aufhebung der Spinentartung; dadurch zweimal 3 bzw. zweimal 2 Plätze energetisch gleichwertig (1-Elektronen-Zustände).

Im **ersten Fall** ist eine high-spin-Konfiguration zu erwarten, wobei über den Kristall gemittelt aufgrund der Spinentartung gleich viele Mn^{2+} mit up- und down-spin-Konfiguration zu erwarten sind. Makroskopisch sollte dann Paramagnetismus beobachtet werden.

Im **zweiten Fall** entscheidet nach der Kristallfeldtheorie die Differenz von Spinpaarungsenergie und Aufspaltung, ob sich eine high-spin- oder eine low-spin-Konfiguration einstellt.

Der **dritte Fall** kann in zwei Ausführungen auftreten: im low-spin-Zustand ist ein Elektron ungepaart. Ist das besetzte Orbital spinentartet, ist die Wahrscheinlichkeit wieder gleich groß, das Elektron in der einen oder der anderen Spinrichtung anzutreffen. Führt jedoch ein Zustand, in dem das Elektron nur eine Spinrichtung besetzt, zu niedrigerer Energie des Systems, so ist die Spinentartung aufgehoben und alle Elektronen dieses Zustandes besetzen eine Vorzugsrichtung. Ist diese für alle Elektronen gleich, so beobachtet man Ferromagnetismus. Mittelt sie sich dadurch heraus, dass genauso viele Elektronen für beide Spinrichtungen vorliegen, jedoch jedes Mangan für sich spinpolarisiert ist, so ist ein antiferromagnetischer Zustand erreicht. Analoges gilt für den high-spin-Zustand.

Die *ab initio* Rechnungen simulieren genau diese Modellfälle. Ein ferromagnetischer Zustand wird durch einen globalen Spinexzess (Überschussbesetzung) und lokale Polarisierung beschrieben, Antiferromagnetismus ebenfalls durch lokale Polarisierung, jedoch werden die lokalen Momente durch geeignete Kombination (Superzelle) aufgehoben. Im ersten Fall resultiert ein Gesamtmoment, im zweiten nicht. Im paramagnetischen Zustand wird auch lokal kein Moment vorgegeben. Die Besetzung ergibt sich in der selbstkonsistenten Rechnung durch Bestimmung der Orbitalenergien und daraus der energetisch niedrigsten spinentarteten 2-Elektronen-Zustände. Vorgegebene lokale Polarisierung dagegen simuliert in der Rechnung aufgrund der Translationssymmetrie notwendigerweise eine magnetische Ordnung. Während damit Ferromagnetismus relativ einfach zu beschreiben ist, gibt es für antiferromagnetische Ordnungsphänomene fast unendlich viele Möglichkeiten, die letztlich nur im Experiment eindeutig zu bestimmen sind. Das einfachste Modell, einen antiferromagnetischen Zustand zu beschreiben, besteht in der Verdoppelung der Zelle in eine Richtung, wobei für beide Teilzellen entgegengesetzte Spinpolarisierung angenommen wird. Wegen begrenzter Rechenkapazitäten beschränkte man sich bei den folgenden Rechnungen auf diesen Fall, ohne damit Anspruch auf eine exakte

Beschreibung der tatsächlich vorhandenen antiferromagnetischen Ordnung zu erheben. Erfahrungsgemäß liefern solche Modelle jedoch bereits sehr gute Näherungen für die Gesamtenergie und die Bandstruktur [Matar 2002].

Für die monoklinen Phasen von MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 wurden zusätzlich vollständige Strukturoptimierungen nach der Methode der Minimierung der Gesamtenergie durchgeführt. Dazu wurden die in castep implementierten Algorithmen [Francis 1990] sowie die Pseudopotentiale von Lee et al. [Lee 2000] verwendet.

4.8.2 Methoden, Näherungen und Programme

Ab initio Methoden wurden zur Beantwortung der vorher aufgeworfenen Fragestellungen gewählt, da mit diesen mit einem geringen Maß an zusätzlichen Informationen die experimentellen Ergebnisse auf theoretischem Wege bestätigt werden können. Als Methode der Wahl zur Beschreibung relativ großer Systeme mit vielen Atomen pro Elementarzelle verwendet man die DFT [Hohenberg 1964, Kohn 1964]. Die grundlegende Aussage dieser Theorie ist, dass der elektronische Grundzustand eines Systems eindeutig durch die Gesamtenergie und die elektronische Dichteverteilung beschrieben werden kann und somit alle Eigenschaften des untersuchten Systems, z.B. die Bandstruktur etc. daraus berechenbar sind. In der DFT werden Eielektronen-Schrödinger-Gleichungen in einem Feld (effektives Potential) von Kernen und Elektronen berechnet. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird noch immer am effektivsten (in Bezug auf Genauigkeit und Rechenaufwand) durch die lokale Dichtenäherung beschrieben (**l**ocal **d**ensity **a**pproximation, LDA)[Perdew 1981]. Im Falle von spinpolarisierten Rechnungen verwendet man für die unterscheidbaren up-(α)- und down-(β)- Spinzustände zwei einzelne Dichteverteilungen: alpha- und beta-Spindichte. Hierbei spricht man dann von der lokalen Spindichte-Näherung (**l**ocal **s**pin **d**ensity **a**pproximation LSDA) [Hedin 1971].

Eine weitere Rechenvereinfachung bringt die Trennung von Rumpf- und Valenzelektronen mit sich. Im vorliegenden Fall wurden zur Berechnung von Dichteverteilung und Gesamtenergie die Mn-3d- und 4s-, sowie für Sb, S, und Se die jeweiligen s- und p-Orbitale verwendet. Man spricht von **P**seudopotential (PP)-Methoden, da die Rumpfelektronen in die Beschreibung des Kernpotentials (zur Lösung der Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung) mit einbezogen werden. Das positive Kernpotential wird da-

durch abgeschwächt. Das hierbei resultierende, auf die Valenzelektronen wirkende Potential ist in der Chemie als „effektive Kernladung“ bekannt. Die Valenzelektronen werden durch sog. Valenzbasissätze beschrieben.

In jüngerer Zeit werden auch die äußeren Rumpfelektronen zum Valenzbasissatz hinzugezogen, es resultieren die sog. **U**ltrasoft-**P**seudopotentiale (US-PP) [Vanderbilt 1990] für den Kern.

Eine weitere spezielle Vereinfachung der Rechnung wird im sog. ASW-Ansatz (**A**ugmented **S**pherical **W**ave method) [Williams 1979] verfolgt. Die Gesamtdichteverteilung wird mit Hilfe von atomaren Kugeln beschrieben, die in einer solchen Weise überlappen, dass sie im Gesamten das Zellvolumen ergeben. Bei großen Lücken im Gitter müssen Pseudoatome eingeführt werden. Obwohl damit Näherungen verwendet werden, hat sich die ASW-Methode zur Beschreibung von Bandstrukturen und magnetischen Wechselwirkungen als ziemlich effektiv erwiesen, da sie hinreichend genau und wesentlich weniger aufwendig ist, als vorher angewendete Methoden (PP, US-PP).

Für die nachfolgend diskutierten Ergebnisse wurden PP- und US-PP-Rechnungen der Programme castep [Payne 1992] und vasp [Kresse 1993, 1994, 1996] für die monoklinen Phasen und ASW [Eyert 2000] für Rechnungen an orthorhombischem MnSb_2S_4 benutzt.

4.8.3 Bandstruktur und Spinzustände in MnSb_2S_4 (*mC28*)

Für Mn^{2+} sind, wie erwähnt, grundsätzlich zwei Spinzustände vorstellbar: High-spin- und low-spin- d^5 -Konfiguration. In der vorliegenden Verbindung sind die Mn-Atome verzerrt oktaedrisch von Schwefel koordiniert. Gesamtenergie-Rechnungen belegen eindeutig, dass der d^5 high-spin-Zustand energetisch bevorzugt ist, was einer Ausrichtung der 5 d-Elektronen pro Mn-Atom in eine Spinrichtung entspricht. Aus den Bandstrukturechnungen geht hervor, dass der spinpolarisierte Zustand zu einem halbleitenden Verhalten der Verbindung führen sollte, was durch experimentelle Leitfähigkeitsmessungen (s. Kapitel 4.7.1) auch bestätigt wird. Der berechnete, indirekte Bandabstand zwischen höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zuständen beträgt $E_{\text{gap}} = 0.76$ eV. Dieser Wert korreliert sehr gut mit den aus Leitfähigkeitsmessungen experimentell ermittelten Wert $E_{\text{gap}} = 0.771(3)$ eV für die indirekte Bandlücke in monoklinem MnSb_2S_4 (s. Kapitel 4.7.1). Die beiden Werte für die berechnete bzw. die experimentell bestimmte Bandlücke sind in

diesem Fall deshalb so übereinstimmend, weil zuerst die Struktur optimiert wurde und somit eine hohe Genauigkeit erreicht werden konnte. Diese Art der Übereinstimmung ist nicht immer selbstverständlich. Die entsprechende Bandstruktur und die DOS (**D**ensity **o**f **S**tates) zeigt Abbildung 4.19

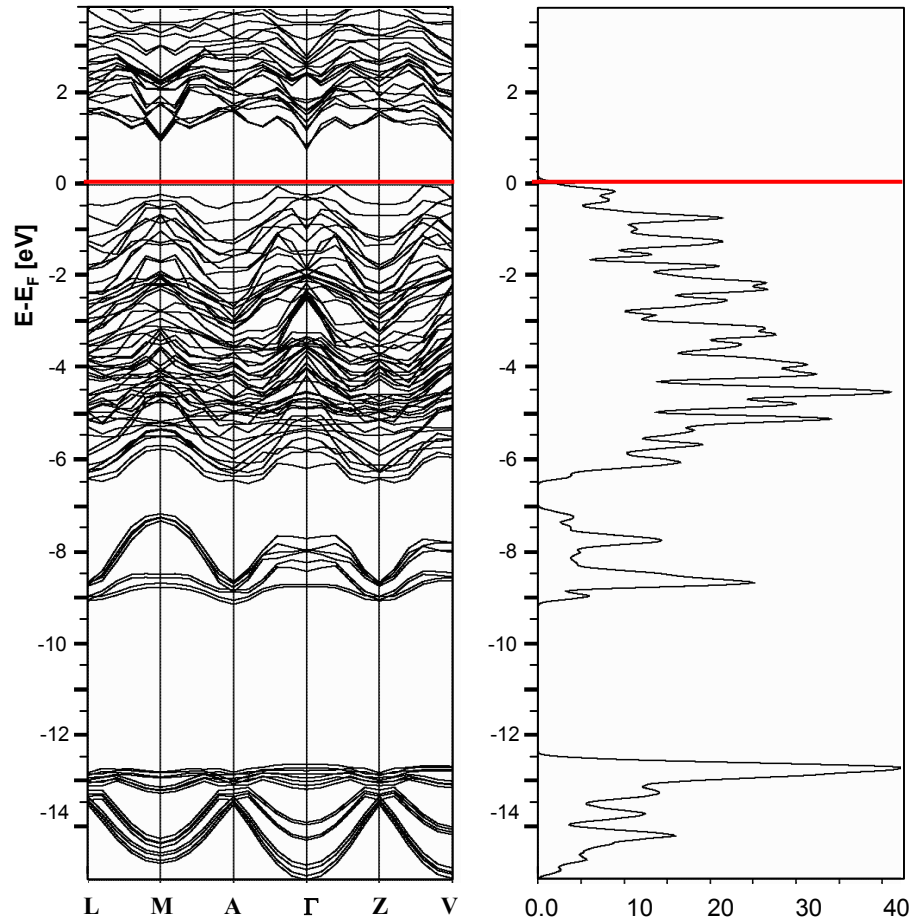


Abb. 4.19: Bandstruktur und DOS von MnSb_2S_4 (*mC28*). Spinpolarisierte Rechnung unter Annahme von high-spin- Mn^{2+} . Es resultiert ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke. Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-niveau E_F . In diesem Falle sind nur die besetzten bzw. teilweise besetzten Zustände in der DOS mit angegeben.

Die Berechnung der elektronischen Struktur ohne Vorgabe einer Spinpolarisierung führt zu einem Bandschema mit einem teilweise besetzten Valenzband. Ein solcher Zustand hätte metallische Eigenschaften zufolge und entspricht somit nicht den experimentellen

Ergebnissen der Leitfähigkeitsuntersuchungen. Bandstruktur und DOS für diesen Fall sind in Abbildung 4.20 wiedergegeben.

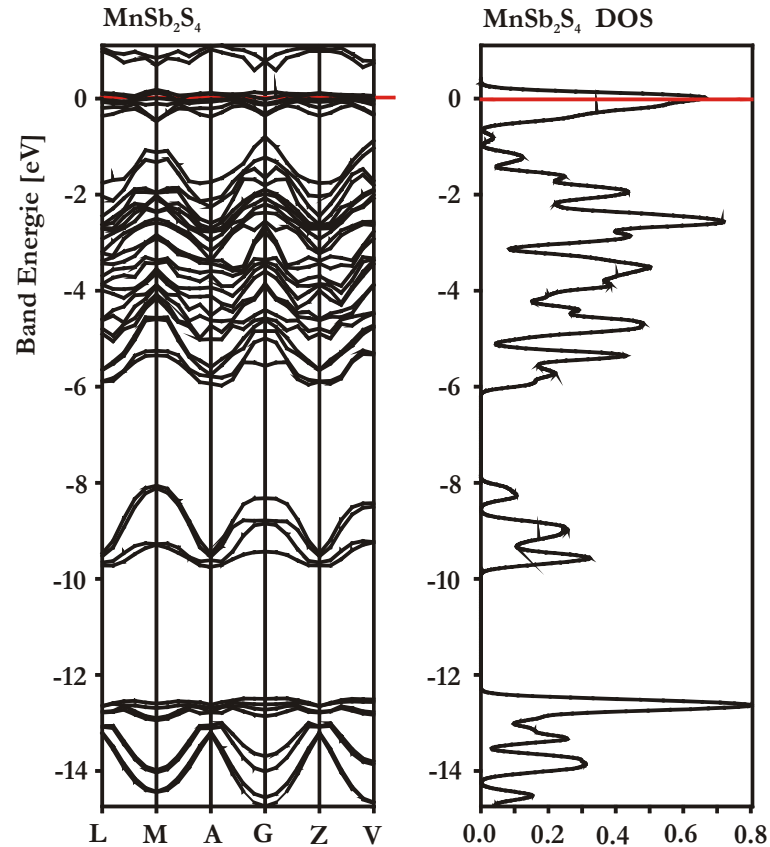


Abb. 4.20 Bandstruktur und DOS von MnSb_2S_4 (*mC28*) unter Annahme von Spinentartung. Es resultiert metallisches Verhalten. Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-niveau E_F . Die Zustände, die vom Fermi-niveau geschnitten werden, entsprechen den Mn-d-Zuständen. In diesem Falle sind nur die besetzten bzw. teilweise besetzten Zustände in der DOS mit angegeben.

Dieses Ergebnis kann als weiterer Hinweis auf die Konfiguration des Mangans bewertet werden und bestätigt auch die Ergebnisse aus magnetischen Untersuchungen (s. Kapitel 4.7.2) und Neutronenbeugungsexperimenten (s. Kapitel 4.7.3), die beide einen high-spin Zustand für das Mangan ergeben. Im Orbitalbild ist dies vereinfacht dahingehend zu verstehen, dass für eine Spinrichtung die Mn-d-Orbitale voll besetzt sind. Damit wird eine allgemeine Regel der Chemie erfüllt, dass voll besetzte Orbitale zur Stabilisierung führen (vgl. z.B. die Oktettregel). Die Folge davon ist, dass die voll besetzten Mn-d-up-spin Orbitale energetisch abgesenkt werden. In der Bandstruktur wird diese Spinrichtung als

„Majoritätsspin“ bezeichnet. Die unbesetzten Mn-d-down-spin-Zustände werden dagegen in der Energie angehoben. Die Tatsache, dass sie bis über die Fermienergie gehoben werden, führt zu einer Bandlücke; es resultiert ein Halbleiter. Die folgende Graphik

(Abb. 4.21 soll diesen Sachverhalt allgemein verdeutlichen. Diesen Vorgang bezeichnet man allgemein in der Chemie wieder als Aufhebung einer Entartung von Orbitalen gleicher Energie, in diesem speziellen Fall von Spin-Orbitalen. Es wird ein Block von Zuständen energetisch abgesenkt und voll besetzt, ein leerer Block wird dagegen angehoben.

Der Energieunterschied zwischen den berechneten Gesamtenergien für den high-spin-Zustand ($E = -3680,5$ eV) bzw. den low-spin-Zustand ($E = -3665,6$ eV) beträgt 15 eV für 2 FE (aus Rechenkapazitätsgründen wurde eine primitive EZ angenommen) und damit mehr als 1 eV/Atom bei 14 Atomen pro primitiver Elementarzelle. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass eine Spinpolarisierung energetisch stark bevorzugt sein sollte.

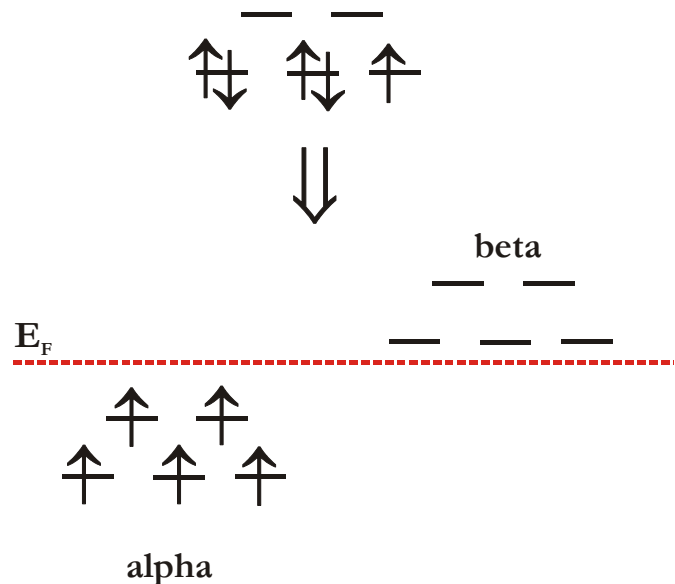


Abb. 4.21 Aufhebung der Spin-Entartung durch Spinpolarisation in α - und β -Spin im oktaedrischen Ligandenfeld (e_g - und t_{2g} -Orbitale). Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau E_F .

4.8.4 Bandstruktur und Spinzustände in MnSb_2S_4 (*oP28*)

Um die Unterschiede von ferromagnetischen und antiferromagnetischen Spinkopplungen in orthorhombischem MnSb_2S_4 [Bente 1989] zu beschreiben, wurden ASW-Rechnungen durchgeführt. Dabei ergab sich die folgende Reihenfolge an Energien: Die Spinpolarisierung führt auch hier gegenüber der unpolarisierten, paramagnetischen Rechnung zu einem beträchtlichen Energiegewinn. Zudem wird die Begünstigung für das Modell einer

antiferromagnetischen Ordnung entlang der b -Achse gegenüber dem der ferromagnetischen Ordnung beobachtet.

Das Ziel der Rechnungen lag am Anfang nicht darin (s. Einleitung 4.8.1), Aussagen über die tatsächlich experimentell beobachtbare Art der antiferromagnetischen Ordnung und möglicher Verzerrungen zu treffen. Dagegen deutet die Rechnung darauf hin, dass tatsächlich Antiferromagnetismus zu niedrigeren Energien führt und das verwendete Modell liefert einen ersten Einblick in die elektronischen Zustände, Besetzungen und Bindungen für eine einfache antiferromagnetische Kopplung. So sind mit Hilfe von projizierten Zustandsdichten die Bänder, vor allem Valenz- und Leitungsband eindeutig zu charakterisieren. Diese Methode bedient sich einer Rückprojektion auf Atomorbitale, aus denen analog zu Molekülorbitalen im Festkörper Bänder („Kristallorbitale“) gebildet werden.

In Abbildung 4.22 ist die projizierte DOS für MnSb_2S_4 ($oP28$) für den zuerst angenommenen, paramagnetischen Fall angegeben [Matar 2003]. Man erkennt, dass Valenz- und Leitungsband (VB, LB)

scharfe Maxima zeigen, die auf starke Lokalisierungen hinweisen. Aus der projizierten DOS ist auf $\text{Mn-}t_{2g}$ und $-e_g$ zu schließen, da diese dem Orbitalbild von einem teilweise besetzten t_{2g} -Zustand (5 Elektronen) und einem leeren e_g -Zustand entspricht. Die Aufspaltung der e_g -Orbitale lässt sich auf Oktaederverzerrungen zurückführen. Ersteres bildet das VB, letzteres das LB. Das VB ist nicht voll besetzt, sondern

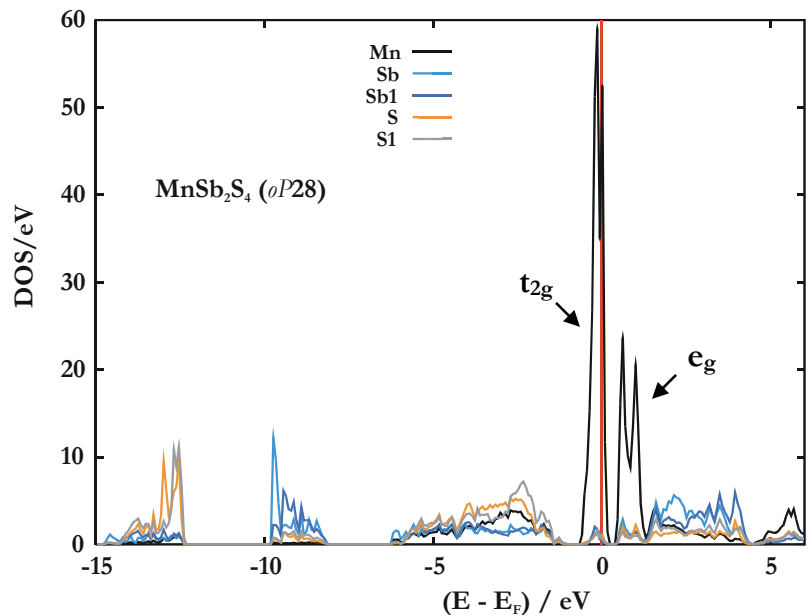


Abb. 4.22: Projizierte DOS von orthorhombischen MnSb_2S_4 im paramagnetischen Zustand und low-spin-Anordnung für Mn^{2+} . Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-niveau E_F . Die t_{2g} - und e_g -Zustände sind gekennzeichnet.

wird von der Fermienergie geschnitten. Aus diesen Beobachtungen kann man auf low-spin Mn^{2+} schließen, in dem entsprechend vorheriger Beschreibung ein spinentartetes Orbital mit nur einem Elektron besetzt ist. In der hierbei angenommenen Eielektronen-Näherung sind alle sechs Orbitalpositionen für t_{2g} in diesem Fall energetisch entartet. Wie im monoklinen Fall resultiert für diese Annahme ein metallischer Zustand. Die Mn- e_g -Zustände liegen dabei etwa 1 eV über dem Fermi-niveau. Die Bindung zwischen Mn-d- und S-p-, bzw. Sb-p-Orbitalen wäre in diesem Fall sehr gering. Die p-Zustände des S liegen unterhalb des Valenzbandes und diejenigen des Sb oberhalb des Leitungsbandes. Die s-Zustände liegen im Bereich von -10 eV für Sb und -15 eV für S.

Die folgende Betrachtung zeigt die Simulation eines ferromagnetischen Systems mit fünf parallel polarisierten Elektronen pro Formeleinheit. Wie bei der analogen Rechnung für die monokline Zelle resultiert auch aus der spinpolarisierten Rechnung für die orthorhombische Modifikation von MnSb_2S_4 halbleitendes Verhalten mit einem *gap* von ca. 0.8 eV. Die Spinrichtung des Majoritätsspins (α) ist am zusätzlichen Peak unterhalb der Fermienergie zu erkennen (Abbildung 4.23). Dies sind nun Zustände, die nur für eine Spinrichtung besetzt sind und aufgrund der projizierten DOS eindeutig als Mn- e_g zu identifizieren sind. Mn zeigt hier für beide Spinrichtungen dasselbe Schema eines großen und eines kleineren Peaks, welche t_{2g} und e_g repräsentieren. Für den Minoritätsspin sind beide über die Fermienergie verschoben und damit leer, für den Majoritätsspin befinden sie sich vollständig unterhalb und sind damit voll besetzt. Dies muss nicht notwendigerweise so sein, da der Spinexzess für das Gesamtsystem vorgegeben wurde und nicht für eine einzelne Atomsorte. Der Überschuss von 5 Elektronen pro Formeleinheit könnte auch erreicht werden, indem Sb-, S- oder Mischzustände polarisiert würden.

Wie die Rechnung zeigt, ist die Bandlücke verschwindend klein und sowohl das Valenzband im Majoritätsspin, als auch das Leitungsband im Minoritätsspin berühren die Fermienergie. Eine Anregung über diesen kurzen Energieabstand müsste jedoch unter Spininversion verlaufen – in gleicher Spinrichtung ist das *gap* größer (ca. 0.7 eV).

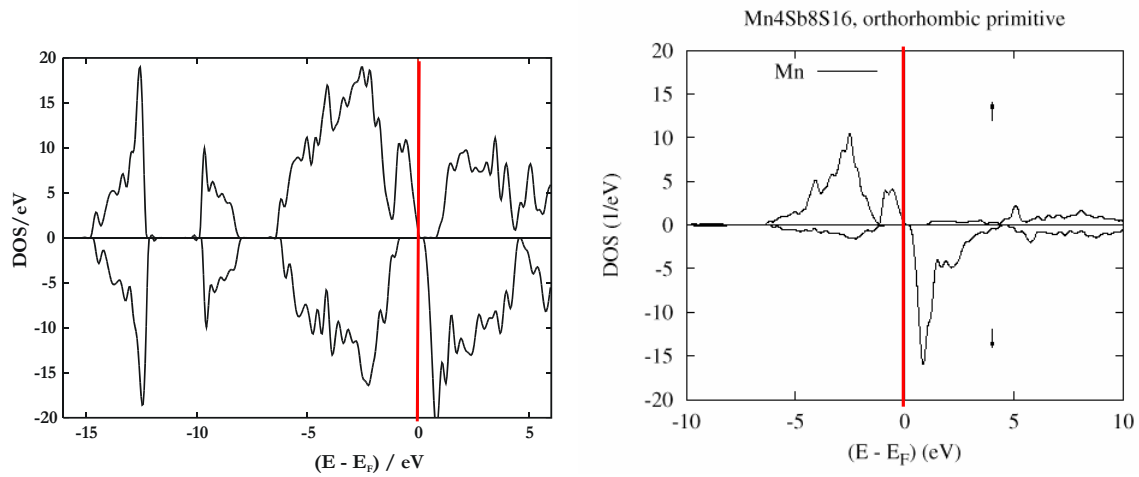


Abb. 4.23: Gesamt-DOS (**links**) und DOS (Mn-Atome, **rechts**) des orthorhombischen MnSb_2S_4 im spinpolarisierten Zustand von $S=2\frac{1}{2}$ (5 Elektronen/FE). Die rote Linie kennzeichnet jeweils das Fermi-niveau E_F . Nach oben ist jeweils der up-spin-Zustand, nach unten der down-spin-Zustand aufgetragen. Die Berechnung wurde für vier Formeleinheiten durchgeführt.

In der folgenden Abbildung 4.24 sind die Teilbandstrukturen für unterschiedliche Spinpolarisierungen (up- und down-Spin) von MnSb_2S_4 (*oP28*) wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass sich die schwach dispergierenden Mn-Bänder im Majoritätsspin (α , links) unterhalb der Fermienergie vom darunter liegenden Block abheben, welcher fast identisch

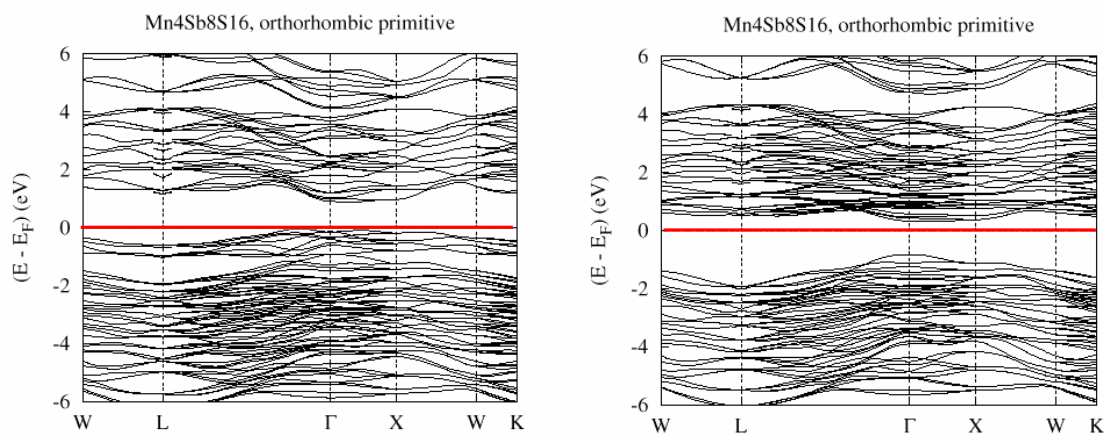


Abb. 4.24: Teilbandstrukturen von orthorhombischen MnSb_2S_4 (für vier FE) im spinpolarisierten Zustand und high-spin Anordnung für Mn^{2+} . Majoritätsspin (α) ist **links** und Minoritätsspin (β) **rechts** abgebildet. Die rote Linie kennzeichnet jeweils das Fermi-niveau E_F .

mit dem im Minoritätsspin (β , rechts) ist – was mit der vorherigen Feststellung einhergeht, dass an der Spinpolarisierung fast ausschließlich die Mn-d-Orbitale teilnehmen.

Im dritten Schritt wurde nun eine antiferromagnetische Kopplung in einer verdoppelten Elementarzelle angenommen. Hierbei sind nun 5 Elektronen für jede Teilzelle in entgegengesetzte Richtung polarisiert, deshalb resultiert die gleiche Zustandsdichte für beide Spinrichtungen, jedoch mit einer größeren Bandlücke als im ferromagnetischen Fall (Abb. 4.25).

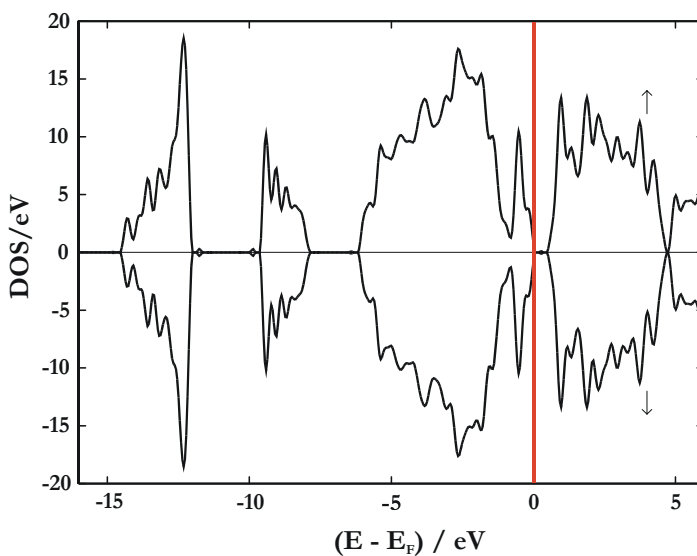


Abb. 4.25: DOS von MnSb_2S_4 (*oP28*) im antiferromagnetischen, spinpolarisierten Zustand und high-spin Anordnung für Mn^{2+} . Majoritätsspin (α) ist oben und Minoritätsspin (β) unten dargestellt.

Die projizierten Zustandsdichten für die antiferromagnetische Rechnung (Abbildung 4.26) zeigen, dass die Mn-d-Zustände das Valenzband dominieren, sowie den Bereich von -1 bis -5 eV. Im Vergleich zum paramagnetischen Fall ist letzterer Peak jedoch stark verbreitert, was auf bedeutende Bindungen zwischen Sb- und S-Zuständen zurückzuführen ist. Das Leitungsband wird nun im Wesentlichen von Sb- und S-Zuständen gebildet, es enthält stärkere Mn-Peaks erst bei +5 eV.

Die Gesamtenergie-
werte zeigen wie bei
den Rechnungen zur
monoklinen Modifika-
tion die klare Bevor-
zugung einer spin-
polarisierten gegen-
über der paramagneti-
schen Struktur. Zu-
dem führt eine antifer-
romagnetische Kopp-
lung zu niedrigeren
(günstigeren) Energien
als eine ferromagneti-
sche. Aus energeti-
schen Gründen lässt

sich somit Antiferromagnetismus für MnSb_2S_4 sowohl für die monokline als auch die orthorhombische Modifikation vorhersagen. Für MnSb_2S_4 (*mC28*) ist dies auch bereits experimentell nachgewiesen und weiter oben beschrieben worden (siehe Kapitel 4.7.2 und 4.7.3).

4.8.5 Gesamtenergiewerte und magnetische Momente aus den theoretischen Berechnungen

Die Gesamtenergierechnungen zeigen für die orthorhombische Phase eine Bevorzugung des spinpolarisierten Zustandes gegenüber dem nicht polarisierten um 1.17 eV pro Formeleinheit, was deutlich weniger ist, als zuvor für die monokline Phase berechnet (ca. 7.5 eV/FE). Das magnetische Moment an Mn errechnet sich zu $4.4 \mu_B$, das Gesamtmoment pro Formeleinheit ergibt sich zu $5 \mu_B$. Dies stimmt mit den zuvor getroffenen Aussagen überein, dass sich S und Sb nur schwach an der Spinpolarisierung beteiligen und das mag-

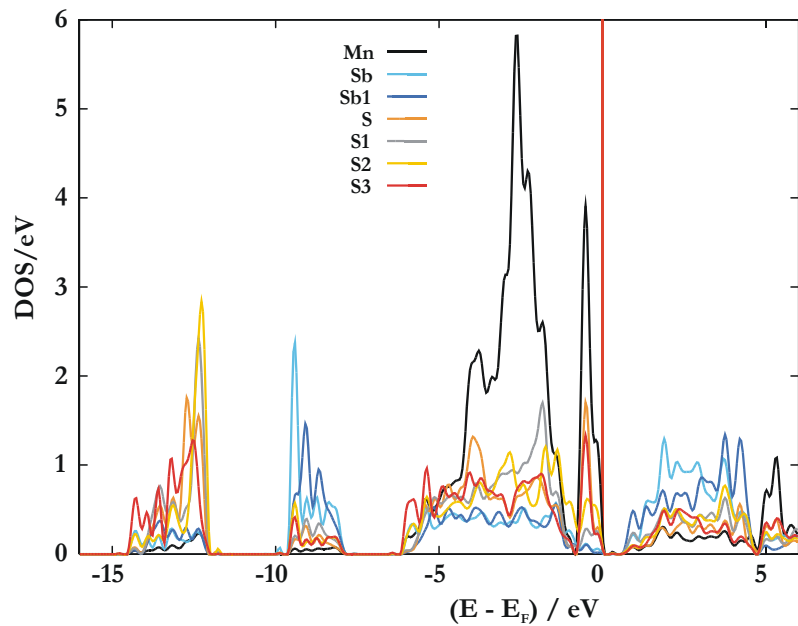


Abb. 4.26: Projizierte DOS von MnSb_2S_4 (*oP28*) im antiferromagnetischen, spinpolarisierten Zustand und high-spin Anordnung für Mn^{2+} . Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-niveau E_F .

netische Moment vor allem von Mn^{2+} stammt. Der Energiegewinn für die angenommene antiferromagnetische Ordnung gegenüber der ferromagnetischen Ordnung beträgt 0.07 eV pro Formeleinheit.

4.8.6 Bandstruktur und Spinzustände in MnSb_2Se_4 (*mC28*) und Vergleich mit dem Sulfid

Die Bandstrukturen der Schwefel- und der Selenverbindung wurden mit denselben PP-Methoden gerechnet und verglichen. Die Bandstruktur des MnSb_2Se_4 zeigt in der spinpolarisierten Rechnung nach einer Geometrieoptimierung (PP-Programm castep) im Wesentlichen dieselben Charakteristika wie das Sulfid. Wie dort führt die Spinpolarisierung zu einem Halbleiter. Die wiederum indirekte Bandlücke fällt jedoch kleiner aus als in MnSb_2S_4 und beträgt $E=0.32$ eV. Diese Abnahme der Bandlücke innerhalb der Homologen in einer Gruppe des PSE ist ebenso wie die beobachtbare Verbreiterung der Bänder unterhalb der Fermienergie auf stärkere Wechselwirkungen, hier des Selens mit Mangan zurückzuführen (Se hat eine Schale mehr als S, diese ist diffuser, hat eine größere Ausbreitung und Reichweite, und dadurch mehr Möglichkeit zur Überlappung). Die Valenzzustände im Majoritätsspin (α) wie im Minoritätsspin (β) werden wieder von zwei Bändern gebildet, welche energetisch deutlich gegenüber dem darunter liegenden Block angehoben sind. Die Leitungsbandminima liegen in Γ und M, die Valenzbandmaxima zwischen M und A, sowie G und Z, so dass sich analog zu MnSb_2S_4 indirekte Lücken bilden. Die Abbildungen 4.27 und 4.28 geben die Bandstruktur und DOS für MnSb_2Se_4 aus der spinpolarisierten Rechnung wieder. Aus der spinaufgelösten DOS (Abb. 4.28) ist zu ersehen, dass die den Mn-d-Zuständen zuzuordnenden Maxima tiefer unter der Fermienergie liegen, als dies bei MnSb_2S_4 der Fall ist. Das Valenzband wird aus Bändern hoher Dispersion gebildet, die in der DOS geringe Werte aufweisen. Dies liegt wiederum an der stärkeren Se-Mn-Bindung und führt zu einem geringeren Mn-d-Charakter des Valenzbandes.

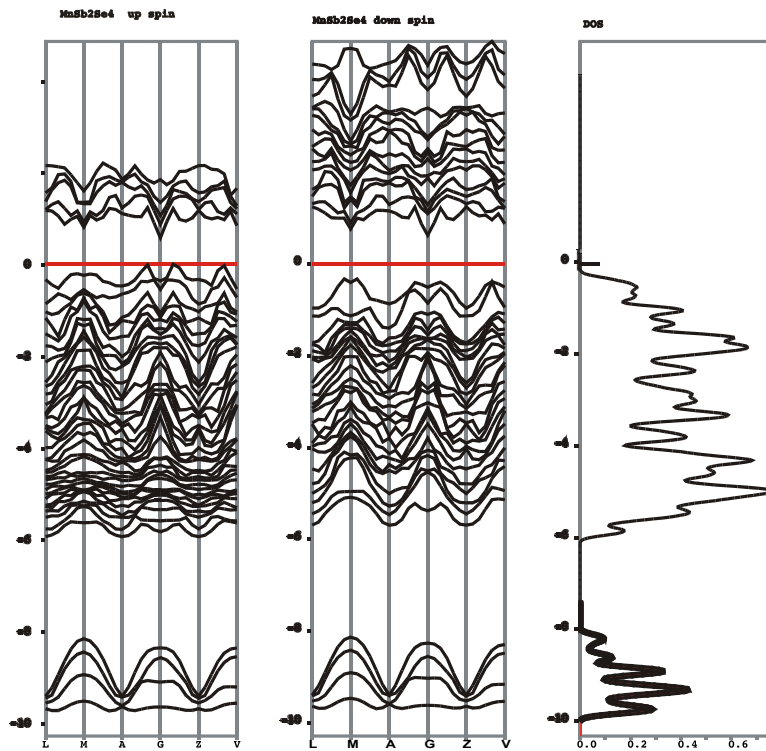


Abb. 4.27: Spinaufgelöste Bandstruktur (**links** (up-spin) und **Mitte** (down-spin)) und Gesamt-DOS (**rechts**) für MnSb_2Se_4 (*mC28*). LSDA-Rechnung mit volumenoptimierter Zelle und spin-polarisiert. In diesem Falle sind nur die besetzten bzw. teilweise besetzten Zustände in der DOS mit angegeben.

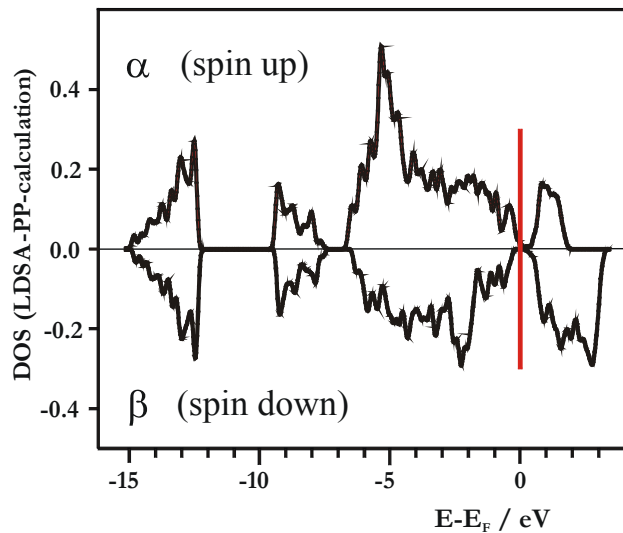


Abb. 4.28: Spinaufgelöste DOS für MnSb_2Se_4 (*mC28*). Spinpolarisierte Rechnung, Polarisierung von 5 Elektronen pro FE.

4.8.7 Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse aus den theoretischen Berechnungen an MnSb_2S_4 (*mC28*), MnSb_2Se_4 (*mC28*) und MnSb_2S_4 (*oP28*) lassen sich in 6 Punkten zusammenfassen:

1. Es wurden *ab initio* Rechnungen entsprechend chemisch sinnvoller Überlegungen zu möglichen elektronischen Konfigurationen in MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 durchgeführt, wobei resultierende magnetische Zustände in Betracht gezogen und bezüglich Bandstruktur, DOS und magnetischem Moment analysiert wurden.
2. Gesamtenergierechnungen zu möglichen Spinkonfigurationen zeigen für die monokline wie für die orthorhombische Phase von MnSb_2S_4 eine Bevorzugung von spinpolarisierten Zuständen
3. Die polarisierten Rechnungen für monoklines MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment Bandstrukturen mit halbleitenden Charakteristika und einer Bandlücke in den experimentell beobachteten Größenordnungen.
4. Aus den projizierten Zustandsdichten und den magnetischen Momenten ist zu schließen, dass Mn^{2+} in den Verbindungen in der high-spin-Konfiguration vorliegt.
5. Rechnungen unter Annahme eines Modells für antiferromagnetische Kopplungen weisen darauf hin, dass diese energetisch bevorzugt und tatsächlich zu erwarten sind. Nähere Angaben zur vorliegenden Ordnung bedürfen der experimentellen Untersuchung (z.B. mittels Neutronenbeugung) für MnSb_2S_4 (*oP28*). Für die monokline Modifikation von MnSb_2S_4 kann aus magnetischen Messungen (s. Kap. 4.7.2) und Neutronenbeugungsuntersuchungen (s. Kap. 4.7.3) eine komplizierte antiferromagnetische Ordnung als gesichert angesehen werden.
6. Die wesentlichen Unterschiede zwischen der orthorhombischen und der monoklinen Struktur des MnSb_2S_4 einerseits sowie MnSb_2Se_4 andererseits liegen im Valenzbandcharakter, wobei der Mn-Anteil in der genannten Reihenfolge abnimmt. Ein deutlich ausgeprägtes Mn- e_g -Band unterhalb der Fermienergie zeichnet MnSb_2S_4 (*oP28*) aus, während man in den monoklinen Phasen deutliche Mn-S- bzw. Mn-Se-Mischungen bzw. -Bindungen ausmachen kann, die zur energetischen Absenkung der Mn-d-Zustände führen und damit zur Stabilisierung dieser Struktur gegenüber der orthorhombischen.

4.9 Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen an Manganchalkogenometallaten der Zusammensetzung MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) wurde eine druckinduzierte Phasenumwandlung von monoklinem MnSb_2S_4 in eine orthorhombische Modifikation oberhalb 3 GPa und 1073K nachgewiesen. Diese ist reversibel durch Tempern des komprimierten Produktes bei 763K und geht mit einer Dichteänderung von ca. 6% zwischen $mC28$ und $oP28$ einher. Die Einkristallstruktur von MnSb_2Se_4 ($mC28$) konnte an Kristallen aus einer bei 1.5 GPa und 1073K präparierten Probe gelöst und verfeinert werden. Unter diesen Bedingungen hat MnSb_2Se_4 die Gitterkonstanten $a = 13.319(2) \text{ \AA}$, $b = 4.0014(3) \text{ \AA}$, $c = 14.967(2) \text{ \AA}$, $\beta = 115.10(1)^\circ$ und $V = 722.4(1) \text{ \AA}^3$ (RG: $C 2/m$) und die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.0444$ bzw. $wR = 0.0486$ für alle Reflexe bei 49 Parametern. Aus Pulverdaten bei Normaldruck ergeben sich für eine bei 793K präparierte Probe die Gitterkonstanten $a = 13.330(2) \text{ \AA}$, $b = 3.9681(5) \text{ \AA}$, $c = 15.325(2) \text{ \AA}$, $\beta = 115.291(7)^\circ$ und $V = 732.9(2) \text{ \AA}^3$. Die Einkristallstruktur zeigt eine Mischbesetzung zwischen einer Mn-Lage und einer Sb-Lage analog zu $\text{Mn}_{0.7}\text{Bi}_{2.2}\text{S}_4$ [Lee 1993]. Aus Neutronenpulveruntersuchungen wurden die Kristallstrukturen aller vier monoklinen Verbindungen (MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)) für Raumtemperaturbedingungen verfeinert und hinsichtlich mischbesetzter Positionen analysiert. Daraus ergibt sich, dass sowohl beide Chalkogenoantimonate als auch Manganbismutsulfid mit vollkommen geordneten und teilweise mischbesetzten Modellen sinnvoll und fast ununterscheidbar beschreibbar sind. Für MnSb_2S_4 ($mC28$) wurde aus Einkristallstrukturbestimmungen eine vollkommene Ordnung ermittelt [Pfitzner 2000, Kurowski 2000], während aus einer Einkristallstrukturanalyse für MnSb_2Se_4 ($mC28$) das Modell einer Mischbesetzung als gesichert anzusehen ist (vgl. Kap. 4.5). Für MnBi_2Se_4 ergibt die Kristallstrukturanalyse aus Neutronenpulvermessungen eindeutig eine ca. 30%ige Mischbesetzung von Bismut auf einer Mn-Lage. Diese ist möglicherweise für die geringfügig abweichende Magnetstruktur dieser Verbindung verantwortlich. An allen vier monoklinen Manganchalkogenometallaten sowie der aus Hochdruckexperimenten erhaltenen orthorhombischen Modifikation von MnSb_2S_4 wurden Gleichstromleitfähigkeiten gemessen, die alle untersuchten Substanzen als Halbleiter ausweisen.

Die monoklinen Modifikationen von MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) zeigen anhand magnetischer Suszeptibilitätsmessungen eine antiferromagnetische Ordnung der magneti-

schen Spins unterhalb Néel-Temperaturen zwischen 26.5(5)K (MnSb_2S_4) und 16.0(5)K (MnBi_2Se_4) an. Neutronbeugungsuntersuchungen dieser Manganchalkogenometallate bestätigen den Antiferromagnetismus und ergeben eine entlang den MnQ_6 -Oktaederketten (b -Achse) modulierte, transversal sinusförmige Magnetstruktur, deren Amplitude parallel zur kristallographischen c -Achse verläuft und Werte zwischen 6.5(1) μ_{B} (MnSb_2S_4) und 4.0(1) μ_{B} (MnBi_2Se_4) annimmt.

Theoretische Berechnungen auf DFT-Basis bestätigen die halbleitenden Eigenschaften für beide Modifikationen von MnSb_2S_4 sowie für MnSb_2Se_4 (*mC28*). Außerdem geht aus den Rechnungen eine Bevorzugung einer antiferromagnetischen Kopplung gegenüber beispielsweise einer ferromagnetischen Ordnung hervor, was mit den experimentell bestimmten Daten im Einklang steht.

5 Neue Ergebnisse zu CuTe_2

5.1 Einleitung

Kupferditellurid ist ein lange bekanntes und vielfach untersuchtes Übergangsmetall-dichalkogenid, dessen interessante physikalischen Eigenschaften, z. B. Supraleitung [Bither 1966], schon früh erkannt und systematisch untersucht wurden [Bither 1968, Krebs 1969, Burns 1970, Marcus 1970, Goodenough 1971, Bahl 1975, Krill 1976]. Eine Schwierigkeit wird jedoch sehr oft beschrieben und das ist die phasenreine Darstellung von pyritanalogem CuTe_2 . Diese ist weitaus aufwendiger, als es nach der einfachen Zusammensetzung zu erwarten wäre. Unter Standardbedingungen ist es gar nicht phasenrein darstellbar, weshalb es notwendig ist, Hochdrucksynthesemethoden einzusetzen. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurden mehrere Experimente mit einer Belt-Apparatur (s. Kap. 3.3.1.1) bis zu einem Druck von 6 GPa und einer Temperatur von 1273 K durchgeführt. Diese Versuche bestätigten frühere Experimente von Bither et al. [Bither 1966, 1968] dahingehend, dass immer ein geringer Anteil einer Fremdphase neben der kubischen Hauptphase vorliegt. Da in vielen Dichalkogeniden der ersten Übergangsmetallreihe von Mn bis zu Cu die Dichten der verschiedenen bekannten Strukturtypen vom CdI_2 -Typ über den Markasit-Typ bis hin zum Pyrit-Typ zunehmen, ist der Trend, mit steigendem Druck in einer pyritanalogen Kristallstruktur zu kristallisieren, erklärbar. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen war mit zunehmendem Reaktionsdruck eine Abnahme des Anteils der Fremdphase erkennbar. Aufgrund dieser Beobachtungen sollte eine weitere Druckerhöhung zu phasenreinen Proben führen. Da die zur Verfügung stehende Hochdruckpresse nicht für höhere Drücke ausgelegt ist, wurden weitere Experimente mit einem modifiziertem Multi-Anvil Walker-Typ-Modul [Huppertz 2001] in einer 1000t Pressen vorgenommen (s. Kap. 3.3.1.2). Diese Technik erlaubt Hochdrucksynthesen bis zu einem Reaktionsdruck von ca. 26 GPa und 3100 K [Rubie 1999]. Ein weiteres Ziel war zudem, die Kristallstruktur, auf die bislang nur aus Pulveruntersuchungen geschlossen worden war, an Einkristalldaten zu verfeinern. Beide Ziele konnte im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden.

5.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation mit Hilfe der Belt-Apparatur erfolgte in BN-Containern, die in der beschriebenen Weise [Range 1975, vgl. Kap. 3.3.1.1] zu einem Modul zusammengesetzt wurden. Zur besseren Handhabung wurden die Proben zuerst durch stöchiometrische Einwaage von reduziertem Cu und Te in evakuierten Quarzampullen und eintägigem Aufschmelzen bei 873 K vorreagiert. Anschließend wurden die Proben zu einem Zylinder gepresst, in den BN-Container überführt und den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt. Die standardmäßige Reaktionszeit betrug dabei 30 min. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Proben durch Ausschalten der Heizung schlagartig auf Raumtemperatur abgekühlt (ca. 500 K/s) und danach langsam auf Normaldruckbedingungen entspannt. Zur Charakterisierung wurden jeweils Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

Die Präparation in einer Multi-Anvil-Apparatur ist etwas aufwendiger. Hierfür wird wiederum eine vorreagierte Probe der nominellen Zusammensetzung CuTe_2 in einen hexagonalen BN-Zylinder (2.70 mm äußerer Durchmesser, 0.35 mm Wandstärke und 4.0 mm Länge) eingefüllt und mit BN-Plättchen versiegelt. Dieser Zylinder wird in einem ebenfalls zylindrischen Graphit-Widerstandsheizelement eingebracht, welcher zur Minimierung von thermischen Gradienten entlang der Probe variierbare Wandstärken haben kann. MgO-Plättchen werden zur Auffüllung des verbleibenden Platzes ober- und unterhalb der Probe verwendet. Zur thermischen Isolierung wird mit ZrO_2 ummantelt. In diesem Falle wurde als Druckmedium ein mit MgO dotiertes Cr_2O_3 (Ceramic Substrates & Components LTD., Isle of Wight) mit 14 mm Länge eingesetzt. Die Probe wird dann in einen MgO-Oktaeder eingesetzt, mit Mo-Ring bzw. -Platte kontaktiert und mit einem Pt/Pt₈₇Rh₁₃-Thermoelement zur Temperaturmessung versehen. Die so vorbereitete Probe wurde dann wie oben beschrieben (s. Kap 3.3.1.2) in das modifizierte Walker-Typ-Modul eingesetzt und einem bestimmten Druck- und Temperaturverlauf unterzogen. Dafür wurde das Reaktionsgefäß innerhalb von 2 Stunden auf 8 GPa komprimiert und anschließend während 10 min auf 973 K aufgeheizt. Diese Bedingungen wurden für 10 min beibehalten, anschließend innerhalb weiterer 10 min auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam dekomprimiert. Vor der weiteren Charakterisierung wurden die das Produkt umhüllenden BN-Reste sorgfältig entfernt.

5.3 Phasenanalyse

Die Produkte aus den Experimenten in der Belt-Apparatur zeigten in der Hauptphase jeweils kubisches CuTe₂ mit variierendem Anteil von Fremdphasen. In Abb. 5.1 sind exemplarisch zwei Diffraktogramme wiedergegeben und mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (s. Kap 5.4) verglichen. Hierbei erkennt man, dass bei relativ niedrigem Druck (1 GPa \equiv 10 kbar **(a)**) neben der angedeuteten kubischen Phase noch ein großer Anteil einer orthorhombisch indizierbaren Nebenphase vorhanden ist (die stärksten Reflexe sind durch Pfeile hervorgehoben). Mit zunehmendem Druck nimmt diese Phase ab und bei 4 GPa **(b)** lassen sich schon eindeutig alle zur pyritanalogen CuTe₂-Modifikation gehörenden Reflexe zuordnen. Die meisten – vorher starken – Fremdreflexe sind nicht mehr nachzuweisen.

Intensität

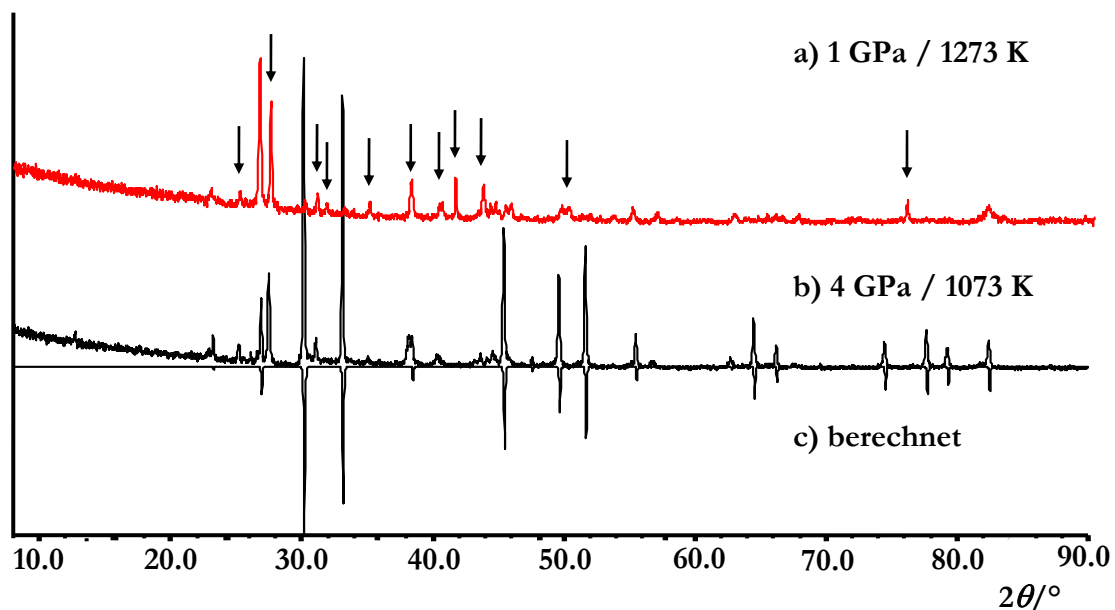


Abb. 5.1: Vergleich zweier Pulverdiffraktogramme von CuTe₂ und einem aus Einkristalldaten berechneten **c)**. Beide Proben wurden mit der Belt-Apparatur dargestellt bei Drücken von 1 GPa **a)** bzw. 4 GPa **b)**. Dabei nimmt mit zunehmendem Präparationsdruck der Anteil an Fremdphase ab (durch Pfeile angedeutet).

Von dem silbrig glänzenden Produkt aus einem Hochdruckexperiment bei 8 GPa und 973 K wurde ebenfalls ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Dieses konnte in einer kubisch primitiven Elementarzelle indiziert und verfeinert werden. Die daraus ermittelte Gitterkonstante beträgt $a=6.6100(5)$ Å und das Volumen $V=288.80(4)$ Å³. Die EDX-Analyse eines aus diesem Ansatz entnommenen Kristalls ergibt als Mittelung über verschiedene Messpunkte eine Zusammensetzung von 33.31 at-% Cu und 66.69 at-% Te, liegt also beim erwarteten stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 für Cu und Te. Die Gegenüberstellung des gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten (s. Kap. 5.4) Diffraktogrammes zeigt sehr gute Übereinstimmung und keine Anzeichen von vorhandenen Fremdphasen (vgl. Abb. 5.2).

Intensität

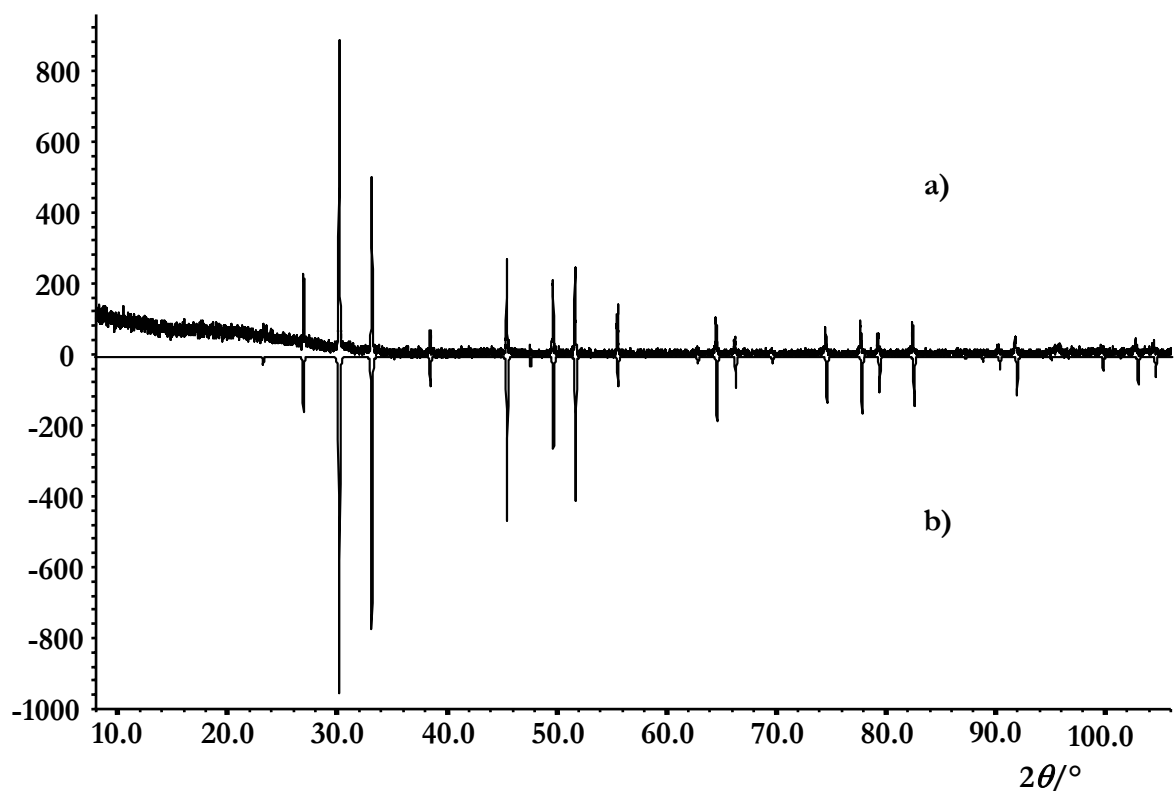


Abb. 5.2: Gegenüberstellung eines gemessenen Pulverdiffraktogrammes von CuTe₂ **a)** (präpariert bei 8 GPa und 973 K) und einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm **b)**. Der Vergleich zeigt die Phasenreinheit der Probe.

Die genauen Daten der Gitterkonstanten-Verfeinerung sind in Kap. 9.3.1 nachzulesen.

Weitere Druckexperimente zeigen, dass die Pyritstruktur für CuTe₂ bis zu einem Druck von 10.5 GPa und einer Temperatur von 1323K stabil bleibt und phasenreine Produkte erhalten werden können. Der Schmelzpunkt von CuTe₂ liegt unter Normaldruckbedingungen bei 607,97 K.

5.4 Einkristallstrukturanalyse

Da bislang nur Pulverdaten zu CuTe₂ (Pyrit-Typ) in der Literatur bekannt waren, wurde versucht, Einkristalle zur Strukturermittlung zu erhalten. Aus einem Druckexperiment bei 4 GPa und 1073K (Belt-Apparatur) konnte ein für eine Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall isoliert und an einem Stoe-IPDS die Reflexlagen und -intensitäten bestimmt werden. Die wichtigsten kristallographischen sowie messspezifischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse an kubischen CuTe₂ sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Die vollständigen Daten sind in Kap. 9.3.2 wiedergegeben.

Tab. 5.1: Kristallographische Daten und messspezifische Parameter zur Einkristallstrukturbestimmung von CuTe₂.

Substanz	CuTe ₂
Molmasse / (g mol ⁻¹)	318.746
Kristallgröße / mm ³ , Farbe	0.06 x 0.055 x 0.035, silber
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Pearson Symbol	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205), <i>cP</i> 12
Gitterkonstante / Å	$a = 6.608(1)$
Zellvolumen / Å ³ , Z	$V = 288.54(8)$, 4
$\rho_{\text{röntg.}}$ / g cm ⁻³	7.337
Absorptionskoeffizient	270.32
μ (MoK $_{\alpha}$) / cm ⁻¹	
Diffraktometer	STOE IPDS, MoK $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Bildplattenabstand / mm	55
φ -Messbereich / (°), $\Delta\varphi$ / (°)	$0 \leq \varphi \leq 360$, 1.5

Belichtungszeit / Bild /min	35
Absorptionskorrektur	Numerisch, Kristallbeschreibung mit 20 Flächen, Kristallform mit X-SHAPE [Stoe 1999a] optimiert
2θ -Bereich / (°)	$4.2 \leq 2\theta \leq 58.6$
Temperatur / K	293
hkl – Datenbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-7 \leq k \leq 7$ $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl gemessener Reflexe, R_{int}	3619, 0.1285
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	98
Parameteranzahl	6
Verfeinerungsprogramm	Shelxl97 [Sheldrick 1997]
$R (I > 2\sigma_I)$, R (alle Reflexe)	0.0198, 0.0289
$wR (I > 2\sigma_I)$, wR (alle Reflexe)	0.0399, 0.0428
GooF	1.181
Restelektronendichte	-0.911, 0.634
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³	

Nachdem anhand der Auslöschungsbedingungen die kubisch primitive Metrik bestätigt und auf die pyrittypische Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) geschlossen wurde, konnten die ermittelten Daten der Struktur mit 98 symmetrieunabhängigen Reflexen und 6 Parametern verfeinert werden. Es wurde jeweils eine Cu- und eine Te-Lage gefunden. Dabei konvergierte die Verfeinerung bei R -Werten von 0.0198 ($I > 2\sigma_I$) bzw. 0.0298 (für alle Reflexe) und die wR -Werte bei 0.0399 ($I > 2\sigma_I$) bzw. 0.0428 (für alle Reflexe). Die Lageparameter der Cu- bzw. Te-Atome und die isotropen Auslenkungsparameter bzw. die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 5.2 bzw. 5.3 wiedergegeben.

Tab. 5.2: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}^a (in Å²) für CuTe₂. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Cu	$4a$	0	0	0	0.0284(5)
Te	$8c$	0.37908(6)	x	x	0.0219(3)

^a: der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} – Tensors definiert.

Tab. 5.3: Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} (in Å²) für CuTe₂. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu	0.0284(5)	U_{11}	U_{11}	-0.0006(6)	U_{23}	U_{23}
Te	0.0219(3)	U_{11}	U_{11}	-0.0012(2)	U_{23}	U_{23}

5.5 Strukturbeschreibung und Diskussion

Das bei hohen Drücken (>8GPa) phasenrein darstellbare Kupferditellurid zeigt die typische Kationen- und Anionverteilung der Stammverbindung der pyritanalogen Verbindungen, dem Pyrit FeS₂ selbst. Bei dem von der Natriumchloridstruktur ableitbaren Gitter besetzen die Mittelpunkte der formal zu formulierenden „Te-Te-Hanteln“ die den Chlorid-Ionen analogen Plätze einer kubisch dichtesten Packung, während die Cu-Atome die Plätze in den aus sechs unterschiedlichen Hanteln entstehenden Oktaederumgebungen einnehmen. Eine Diskussion über die elektronische Struktur von CuTe₂ sowie den daraus resultierenden formalen Oxidationsstufen der Cu- bzw. der Te-Atome wird in Kap. 5.7 gegeben. Danach kann die hier besprochene Verbindung nicht analog dem Eisendisulfid aus zweiwertigen Kationen (hier: Cu²⁺) und zweifach negativ geladenen Dichalkogenid-Hanteln (hier: [Te-Te]²⁻) beschrieben werden.

Zur Strukturbeschreibung lässt sich dieses vereinfachte Bild jedoch übernehmen und Abb. 5.3 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuTe₂. Dabei sind die aus

insgesamt sechs „Te-Te-Hanteln“ gebildeten Oktaeder zu erkennen, deren Zentrum von den Cu-Atomen besetzt ist.

Die wichtigsten sich aus der Strukturverfeinerung ergebenden Bindungsabstände bzw. -winkel sind in Tab. 5.4 aufgelistet.

Da bis jetzt keine genauen Daten zur Einkristallstruktur dieser binären Kupferverbindung vorhanden waren, musste Jobic et al. [Jobic 1992] bei einer Beschreibung von polymeren anionischen Bindungen in einer Reihe von Ditelluriden auf berechnete Werte zurückgreifen. Er verwendete dafür, sowie für die ebenfalls nicht bekannten FeTe_2 und NiTe_2 (Pyrit-Typ) einen angenäherten Wert für die Koordinate der $8c$ -Lage von $x=0.38$.

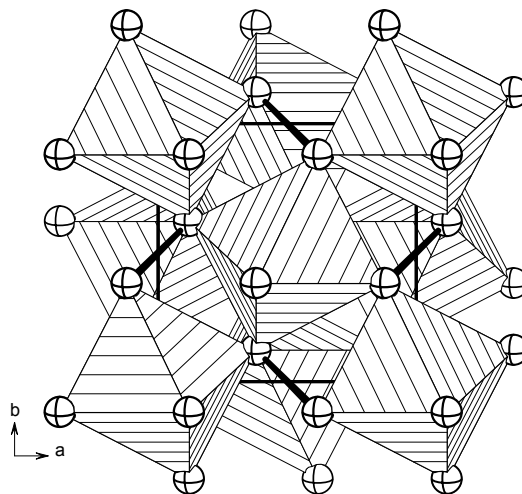


Abb. 5.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuTe_2 .

Jede mit Cu-Atomen besetzte Oktaederlücke wird aus sechs zu jeweils verschiedenen „Te-Te“-Hanteln gehörenden Te-Atome gebildet.

Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) für CuTe_2 . Standardabweichungen in Klammern.

Te - Cu	2.7481(4)
Te - Te	2.768(2)
Te - Te ^{a)} ^{b)}	3.718(0)
Te - Te ^{a)} ^{c)}	4.047(0)
Te - Cu - Te	85.151(6) 6x
Te - Cu - Te	94.849(6) 6x
Te - Cu - Te	180.0 3x
Cu - Te - Cu	116.458(9) 3x
Cu - Te - Te	100.99(2) 3x

^{a)} zwischen zwei Hanteln ^{b)} $x, 0.5-y, -0.5+z$ ^{c)} $1-x, 0.5+y, 0.5-z$

Vergleicht man die Dichalkogenide von Metallen der 4. Gruppe bis zur 12. Gruppe, so fällt die energetische Absenkung der d -Bänder der Metalle auf, die zu größeren Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen führt. Dieser Trend zeigt sich auch in der Abneigung zur Stabilisierung von höheren Oxidationsstufen in Metallen, die weiter rechts im d -Block stehen. Das führt zu einer Trennung der Übergangsmetalldichalkogenide in Schichtstrukturen (2-dimensional) und Raumnetzstrukturen (3-dimensional). Die Grenze liegt etwa im Bereich der 7. und 8. Gruppe und zeigt sich in der Bildung von schichtartigen Strukturen links und überwiegend Markasit- oder Pyrit-analogen Strukturen rechts der Grenze [Jobic 1992].

Die Vielfältigkeit der Strukturen der Telluride und Polytelluride ist auf den im Vergleich zu den analogen Schwefel- oder Selenverbindungen vorhandenen Trend zur Ausbildung von größeren Assoziaten aus Te-Atomen, welche über sekundäre Wechselwirkungen verknüpft sind, zurückzuführen. Der Bereich dieser sekundären Wechselwirkungen wird mit Te-Te-Abständen von 3.2-3.5 Å angegeben [z.B. Stöwe 2000]. Als Referenzwert für eine kovalente Te-Te-Einfachbindung wird oft der Te-Te-Abstand von 2.71 Å in Diphenylditellurid [Llabres 1972] herangezogen. Ein Vergleich mit dem kürzesten Te-Te-Abstand in CuTe_2 von 2.768(2) Å weist auf einen sehr stark kovalenten Charakter dieser Bindungen hin. Diese Tatsache und auch die aus theoretischen Berechnungen angenommene Stabilisierung von CuTe_2 durch Ausbildung von breiten Valenzbändern mit einer Reihe von interatomaren Wechselwirkungen (s. Kap. 5.7) sind ebenfalls Hinweise darauf, dass für CuTe_2 eine ionische Beschreibung nicht sinnvoll ist.

Viele in den letzten Jahren untersuchte Polytelluride weisen netzartige Strukturen verschiedener Bauweise auf. Diesen Verbindungen ist jedoch das Vorhandensein von verknüpfenden sekundären Te-Te-Wechselwirkungen gleich. Ein Vergleich einiger Verbindungen zeigt die strukturbeeinflussende Wirkung solcher sekundären Wechselwirkungen. Im Silber-Polytellurid $\text{K}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{AgTe}_2$ wird ein quadratisches Te-Netzwerk ausgebildet mit Abständen von 3.269(2) Å [Zhang 1995a] während in $\text{NaBa}_6\text{Cu}_3\text{Te}_4$ neuartige $[\text{Cu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{9-}$ -Cluster über Te-Bindungen von 3.262(2) Å miteinander verbunden werden [Zhang 1995b]. Die kürzesten Interchalkogenabstände liegen bei 2.905(2) Å bzw. bei 2.907(2) Å innerhalb der Cluster und sind somit etwas größer als die vergleichbaren Bindungsabstände in elementarem Te oder auch in CuTe_2 . In der tellurreichen Cäsiumverbindung $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ [Sheldrick 1995] wird erstmals eine kronenartige Te_8 -Baueinheit verwirk-

licht, deren Bindungsabstände von durchschnittlich 2.80(2)Å mit denen in elementarem Tellur [Adenis 1989] zu vergleichen sind. Andererseits werden auch schichtartig aufgebaute Anionen ${}^2_{\infty}[Te_4Te_{4/2}^{3-}]$ gebildet. Zwischen beiden unterschiedlichen Baugruppen in Cs₃Te₁₁ werden stabilisierende sekundäre Te-Te-Wechselwirkungen von etwa 3.444(1)Å ausgebildet. Die Te-Te-Abstände in den Alkali-Seltenerd-Telluriden KNdTe₄ bzw. RbSETe₄ (SE=Pr, Nd) liegen zwischen 2.780(1)Å bzw. 2.777(1)Å [Stöwe 2000], was dem kürzesten Abstand zwischen Te-Atomen in CuTe₂ von 2.768(2)Å ähnlich ist. Auch die langreichweitigen Te-Abstände in diesen Alkali-Seltenerd-Telluriden liegen mit 3.763(1)Å – 3.781(1)Å in gleicher Größenordnung wie analoge Kontakte in CuTe₂ (3.718(0)Å–4.047(0) Å), weshalb auch hier nicht von einer netzartigen Struktur, sondern eher von isolierten hantelförmigen Gruppen gesprochen werden muss. Diese langen Bindungen liegen noch unterhalb des doppelten van-der-Waals-Radius für Tellur, der mit $d_{vdW}(\text{Te-Te}) = 4.18 \text{ Å}$ angegeben wird [Bondi 1964]. Die hier angeführten Verbindungen sind nur wenige Beispiele innerhalb der großen Strukturreichweite der Tellurchemie.

5.6 Physikalische Eigenschaften von CuTe₂

5.6.1 Elektronische Leitfähigkeit

Aus den Leitfähigkeitsmessungen an Kupferditellurid ergibt sich für diese graue, teilweise silber-glänzende Substanz ein eindeutig metallisches Verhalten. Der spezifische Widerstand nimmt mit ansteigender Temperatur erwartungsgemäß zu und liegt zwischen 0.1 m Ω cm bei ca. 5K und 0.425 m Ω cm bei 325K. Die sich daraus ergebende, mit der Temperatur entsprechend abnehmende Leitfähigkeit reicht von ca. $1 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 5K) bis zu $2.353 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 325K) und liegt somit im Bereich der gut leitenden Metalle, für welche ein Bereich von $10^{-1} -$

$10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben wird [West 1992]. Eine Auftragung des spezifischen Widerstandes in m Ω cm gegen die Temperatur für CuTe₂ ist in Abb. 5.4 wiedergegeben. Der metallische Charakter von pyrit-analogenem CuTe₂ ist schon von Bither et al. [Bither 1966, 1968] angegeben und bestimmt worden. Ein Vergleich der spezifischen Widerstände und den daraus ermittelbaren Leitfähigkeiten ergibt nur geringfügige Differenzen, wobei die in dieser Arbeit angegebenen Werte für die Widerstände etwas von

denen von Bither bestimmten variieren. So werden die spezifischen Widerstände mit $0.55 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (4 K) und $5.6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (298 K) angegeben, während die vergleichbaren Ergebnisse dieser neueren Messung mit etwa $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (5 K) bzw. ca. $3.95 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (298 K) anzugeben sind. Eine weitere Bestätigung sowie nähere Hinweise auf die Art der metallischen Leitung und die Besetzung der Zustände im interessierenden Bereich an der

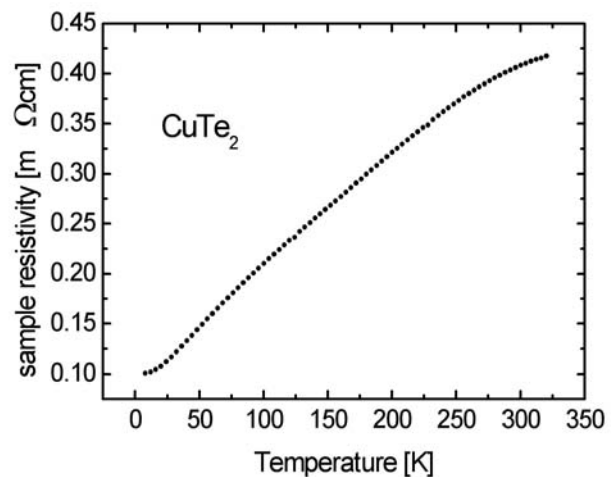


Abb. 5.4: Graphische Darstellung des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur für CuTe₂. Es liegt ein typisch metallisches Verhalten vor. Mit ansteigender Temperatur zunehmender Widerstand bzw. abnehmende Leitfähigkeit.

Fermi-Grenze wird durch theoretischen Bandstrukturberechnungen und sich daraus ergebenden Folgerungen in Kap. 5.7 beschrieben.

5.6.2 Magnetismus

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Kupferditellurid wurden temperaturabhängig die magnetischen Suszeptibilitäten einer polykristallinen CuTe_2 -Probe in einem MPMS SQUID-Magnetometer bestimmt (s. Kap. 3.3.4), wobei 28.86 mg Substanz in eine Quarzampulle eingebracht wurden. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 4.5 K und 300 K bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T.

Abb. 5.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilitäten für CuTe_2 und

des in Kap. 6.4.2 besprochenen Cu_7Te_4 . Auf dem ersten Blick fällt der ähnliche Verlauf für beide Substanzen auf, wodurch auf eine identische Art von Magnetismus geschlossen werden kann.

In erster Näherung liegt ein temperaturunabhängiges Verhalten der magnetischen Suszeptibilitäten vor, die im gesamten Bereich nur schwache, aber positive Werte erreichen.

Das Ansteigen der Suszeptibilitätskurve bei sehr tiefen Temperaturen wird wahrscheinlich durch geringe Mengen einer Verunreinigung hervorgerufen. Die für Raumtemperatur ($T = 298\text{K}$) bestimmte magnetische Suszeptibilität weist einen Wert von $\chi = 0.11 \cdot 10^{-5} \text{ emu/mol}$ auf.

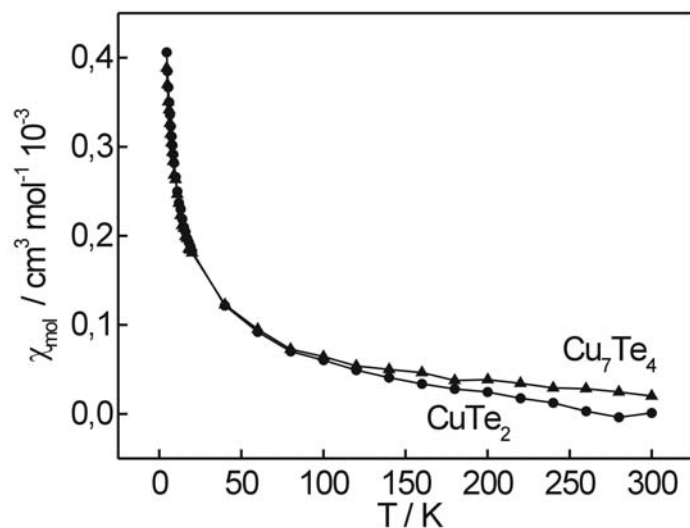


Abb. 5.5: Molare magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur für CuTe_2 und Cu_7Te_4 (s. Kap. 6.4.2). Es liegt Pauli-Paramagnetismus vor mit leichter, durch Verunreinigungen verursachter Abweichung bei tiefen Temperaturen.

Durch Anwendung des Curie-Weiss-Gesetzes lässt sich ein kleines magnetisches Moment von etwa $0.1 \mu_B$ /Formeleinheit angeben. Die hier bestimmten Werte sind für einen Pauli Paramagnetismus typisch. Dieser Magnetismus-Typ wird auch als Magnetismus der Leitungselektronen bezeichnet. Er kommt daher, dass in Metallen nur ein geringer Teil der Elektronen durch ein magnetisches Feld beeinflussbar ist, nämlich die in direkter Nähe zur Fermi-Grenze. Die meisten Elektronen sind spingepaart in den tiefer liegenden Niveaus untergebracht und tragen somit zum immer vorhandenen und zu berücksichtigenden Diamagnetismus einer Verbindung bei. Um nun die reinen Werte für den Pauli Paramagnetismus einer Substanz angeben zu können, muss ein bestimmter diamagnetischer Anteil von den gemessenen molaren Suszeptibilitäten subtrahiert werden. Dies wird mit Hilfe von tabellierten Inkrementen für die einzelnen, beteiligten Ionen vorgenommen. Ein Problem hierbei liegt jedoch darin, dass nur standardmäßige Oxidationszustände berücksichtigt werden, die hier besprochenen Verbindungen CuTe₂ und auch Cu₇Te₄ (s. Kap. 6) jedoch nicht diesem ionischen Bild entsprechen und nicht aus Cu²⁺ bzw. Te₂²⁻ aufgebaut sind. Zur Bestimmung dieser Werte reicht diese Näherung jedoch aus. Verwendet man die tabellierten diamagnetischen Inkremente für Cu²⁺ bzw. Te²⁻ mit $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ bzw. $7.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [Lueken 1999] so ergibt sich für eine Formeleinheit CuTe₂ additiv ein Wert für den negativen, diamagnetischen Anteil von $-15.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Der damit resultierende Wert für die molare magnetische Suszeptibilität des Pauli Paramagnetismus von CuTe₂ berechnet sich damit zu $\chi_{mol}^P = 15.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

5.7 Theoretische Berechnungen zu CuTe₂

5.7.1 Einleitung

Zusammensetzung und Strukturen von CuTe₂ und Cu₇Te₄ (s. Kap. 6) lassen interessante elektronische Eigenschaften erwarten. CuTe₂ ließe in Analogie zu FeS₂ das Vorliegen von Cu²⁺ erwarten, doch zeigt es im Gegensatz zu Pyrit metallische Leitfähigkeit (s. Kap. 5.6.1), d.h. es liegt offensichtlich keine normalvalente Verbindung vor. Weiterhin ist es schwierig, sowohl für Cu²⁺ als auch für Cu⁺ eine oktaedrische Koordination zu erklären.

5.7.2 Magnetismus, Spinentartung, Spinpolarisierung: von FeS₂ über CoS₂ zu CuTe₂

Um die elektronische Struktur von CuTe₂ zu verstehen und Aussagen über die Konfigurationen und genauen Oxidationszustände der Atome zu erhalten, wurden *ab initio* Rechnungen durchgeführt. Im Einzelnen wurde untersucht:

Die Gesamtenergie und Bandstrukturen

- ohne Spinpolarisierung für einen paramagnetischen Zustand
- mit Spinpolarisierung für plausible magnetische Zustände

Für den ersten Fall heißt dies, dass die energetischen Zustände für spinentartete Orbitale berechnet werden. Das bedeutet, die Energie der Kristallorbitale wird mit *ab initio* Methoden bestimmt und jedes mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt. Im metallischen Leiter ergibt sich die Situation, dass dann Zustände an der Fermikante nur teilweise besetzt sind. Spinentartete Zustände werden dann notwendigerweise mit gleicher Wahrscheinlichkeit mit Elektronen beider Spinrichtungen besetzt, da deren Energie gleich ist.

Anders ist es im spinpolarisierten Fall. Hier wird eine Teilbesetzung erzwungen, d.h. für eine Spinrichtung werden mehr Zustände besetzt als für die andere. Für beide Spinrichtungen werden Orbitalenergien berechnet, wobei diese als Ein-Elektronenzustände betrachtet werden. Die einzelnen Elektronenzustände werden nun untereinander separiert betrachtet und somit nicht mehr spinentartet. Verschiedene Besetzungen können nun dazu führen, dass die Energie desselben Orbitals für eine Spinrichtung niedriger liegt als für die andere. Insgesamt kann ein Ensemble entstehen, für das die Gesamtenergie niedriger wird, als für den nicht polarisierten Zustand.

Ganz allgemein ist in der Chemie bekannt, dass bestimmte Strukturen deswegen verwirklicht werden, weil wegen der Elektronenzahl bei der Aufhebung bestimmter Orbitalentartungen bzw. Einstellung neuer Entartungen (Bsp.: e_g und t_{2g} statt d-Orbitale) ein energetisch günstigerer Zustand erreicht wird; dies gilt im Besonderen für halb- und vollbesetzte Schalen. Ein Beispiel hierfür sind die Besetzungen der d-Orbitale im Tetraeder- und Oktaederfeld.

Rechnungen mit Spinpolarisierungen sind nun als nichts anderes zu verstehen, als solche möglichen Zustände zu suchen und ihre Gesamtenergie zu vergleichen.

Als Beispiele hierfür sind Verbindungen mit Pyritstruktur aus der Reihe der Dichalkogenide der ersten Übergangsmetallreihe, speziell der Elemente von Fe bis Cu geeignet:

FeS_2 hat low-spin-Konfiguration im Grundzustand, d.h. die Oktaederaufspaltung führt zur Aufhebung der d-Entartung, die t_{2g} -Zustände in Fe^{2+} sind mit 6 Elektronen voll besetzt. Einen möglichen angeregten Zustand kann man auch rechnen: die Spinpolarisierung von 2 Elektronen pro FE erzwingt die teilweise Besetzung von e_g -Zuständen. Es resultierte ein metallischer Leiter [Raybaud 1997a,b]. Die Gesamtenergie eines solchen Zustandes ist viel ungünstiger als die des gefundenen low-spin-Zustandes, welcher einen Halbleiter vorhersagt, wie experimentell bekannt.

CoS_2 weist im Vergleich zu Pyrit ein Elektron mehr auf, sodass sich eine ungerade Elektronenzahl ergibt, die eine vollständige Spinpaarung verhindert. Hier stellt sich die Frage, auf welche Weise die 7 Elektronen in den d-Zuständen des Cobaltdisulfids verteilt werden. Verschiedene Zustände können berechnet werden. Als solche niedrigster Energie erweisen sich einer ohne Spinpolarisierung und einer mit einem polarisierten Elektron pro Formeleinheit. In beiden ist t_{2g} voll besetzt und ein Elektron besetzt einen Zustand mit e_g -Symmetrie. Im unpolarisierten Zustand hat dieses Elektron für beide Spinrichtungen gleiche Energie, d.h. die Wahrscheinlichkeit ist gleich groß, dass es up- oder down-spin hat. Dies zeigt die DOS und die Lage der Fermienergie, welche das e_g -Band schneidet. Ein solcher Zustand ist als paramagnetisch und metallisch zu bezeichnen. Nimmt man nun an, das eine Elektron in e_g hat nur eine Spinrichtung, findet man eine günstigere Gesamtenergie. Anhand der spinaufgelöste DOS kann man den Grund hierfür erkennen: die Spinrichtung mit dem e_g -Elektron (Majoritätsspin) sieht aus wie die vorherige, paramagnetische. Die DOS für die Minoritätsspinrichtung jedoch sieht aus wie die des Pyrit und hat eine Lücke zwischen voll besetzten t_{2g} und leeren e_g -Bändern. Dies ist ein spezieller Fall der Aufhebung von Orbitalentartung und führt zu leicht niedrigeren Gesamtenergien, weil für eine Spinrichtung alle Orbitalenergien leicht erniedrigt werden. Tatsächlich findet man im Fall des CoS_2 experimentell einen Phasenübergang bei 153,15 K von para- nach ferromagnetisch, im Falle des NiS_2 sogar zu einem halbleitenden Antiferromagneten, in dem spinpolarisierte e_g -Zustände mit 2 Elektronen voll besetzt sind [Takahashi 2001, Matsuura 2000].

Für die Verbindungen CuS₂, CuSe₂ und CuTe₂ wurden experimentell magnetische Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen und nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen beschrieben, jedoch nicht begründet [Krill 1976].

CuTe₂ besitzt 3 Valenzelektronen mehr als FeS₂. Nach dem ionischen Bild gibt es folgende Möglichkeiten zur Verteilung dieser Elektronen:

- Cu⁺ mit Cu-d¹⁰-Konfiguration: 1 Elektron besetzt hierbei dann Te-5p-Zustände
- Cu²⁺ mit Cu-d⁹-Konfiguration: 2 Elektronen werden in energetisch günstigere Zustände abgegeben und im *d*-Band würde ein Loch zurückbleiben

Entscheidend für die Verwirklichung einer dieser Möglichkeiten sind die relativen energetischen Lagen der Cu-3d, Cu-4s, sowie der Te-Zustände zueinander.

Daraus ergibt sich die Frage, welche Spinpolarisierungen und Wechselwirkungen zu niedrigeren Energien und möglichen halbleitenden oder auch halbmimetischen Zuständen führen. Entsprechend dieser Überlegungen erfolgten Rechnungen mit 1, 2 und 3 spinpolarisierten Elektronen pro FE. Für erwartete metallische Zustände wurde die Frage aufgestellt, wie hoch ein möglicher Elektronentransfer von Cu zu Te sein könnte. Diese Rechnungen erfolgten mit dem Programmen *castep* [Payne 1992] und *wien2k* [Blaha 2001] jeweils mit experimentellen Strukturdaten in der lokalen Dichtenäherung (LDA, LSDA).

5.7.3 Die Bandstruktur von CuTe₂

CuTe₂ gehört wie CuSe₂, CuS₂ und AuSb₂ [Wehrich 2001] zu den Verbindungen des Pyritstrukturtyps mit ungerader Elektronenzahl pro Formeleinheit. Es hat drei Valenzelektronen mehr als der Pyrit, FeS₂ (20 Valenzelektronen/FE), welcher ein Halbleiter mit low-spin Fe²⁺ (6 Elektronen in t_{2g}) ist. Einfache Überlegungen im ionischen Bild führen zu der Frage, ob in CuTe₂ ein dem S₂²⁻ in Pyrit analoges Te₂²⁻ erreicht wird, d.h. Cu müsste 2 Elektronen abgeben und als Cu²⁺ vorliegen – im d⁹-Zustand, der zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führen müsste. Dies wird experimentell jedoch nicht beobachtet. Alle Cu-Te-Bindungen sind mit 2.7481(4) Å gleich lang und die Auslenkungsparameter zeigen keine Auffälligkeiten (s. Kap. 5.5).

Das Problem ist jedoch weitaus schwieriger, da Folmer und Jellinek [Folmer 1980] in vielen Kupferchalkogeniden für Kupfer ausschließlich d¹⁰-Konfiguration neben den Chalkogenen Schwefel, Selen sowie Tellur gefunden bzw. postuliert haben. Das widerspricht der oktaedrischen Umgebung von Kupfer in CuTe₂, da Cu⁺ nicht in einer solchen Koordination auftritt. Zusammen mit vorherigen Bandstrukturbetrachtungen schließt sich die Frage an, inwieweit sie sich mit dem ionischen Bild vereinbaren lassen.

Letzteres hilft bei Pyrit zu einem einfachen Verständnis der Bandlücke und der resultierenden halbleitenden Eigenschaften: für Eisen Fe²⁺ sind die t_{2g}-Zustände mit 6 Elektronen gefüllt und die e_g-Zustände sind gänzlich leer [Lauer 1984]. In der S₂²⁻-Einheit füllen 14 Elektronen die Orbitale bis π_p^* , σ_p^* ist leer. Die Orbitalenergien liegen zueinander derart, dass genau diese Konfiguration stabilisiert wird. Für CuTe₂ kann aufgrund der anderen Elektronenkonfiguration nicht dieselbe Situation wie in FeS₂ eintreten. Die Frage ist, welche Zustände die zusätzlichen Elektronen besetzen. Das Cu-4s-Band kann nur 2 Elektronen aufnehmen. Das niedrigste unbesetzte Band in FeS₂ ist nach [Goodenough 1971, Bither 1968] das Γ_{12} -Band, welches aus der Mischung von Te-Te- π_p^* mit Metall-e_g-Zuständen resultiert. Krill et al. [Krill 1976] konnten experimentell nicht klären, welcher Natur die Valenzzustände in den Kupferdichalkogeniden sind.

5.7.4 Die elektronische Struktur und sich ergebende Folgerungen

Aus der Bandstruktur (s. Abb. 5.6) sind sofort folgende Aussagen abzuleiten:

1. CuTe₂ ist ein Metall mit teilweise besetzten Zuständen im Bereich der Fermienergie, die große Dispersion (Bandbreite, d.h. starke Wechselwirkungen) aufweisen
2. Bei -3 eV liegen flach verlaufende Bänder, die den t_{2g}-Zuständen zuzuordnen sind (keine Wechselwirkung mit Te möglich aufgrund der Symmetrie)
3. Eine Bandlücke ist bei 2.5 eV angedeutet. Betrachtet man nur den Bereich bis zu dieser Bandlücke, so ergeben sich pro FE 13 Kristallorbitale (nach LCAO aufsummiert aus 5 Cu-3d + 1 Cu-4s + 7 besetzte Te-Te-Zustände aus dem MO-Schema für eine molekulare Hantel (s. Abb. 5.6, oben links)). Für diese 13 Zustände stehen lediglich 23 Elektronen zur Verfügung. Deshalb hat CuTe₂ damit pro Formeleinheit 3 Löcher im Valenzband (p-Leiter).

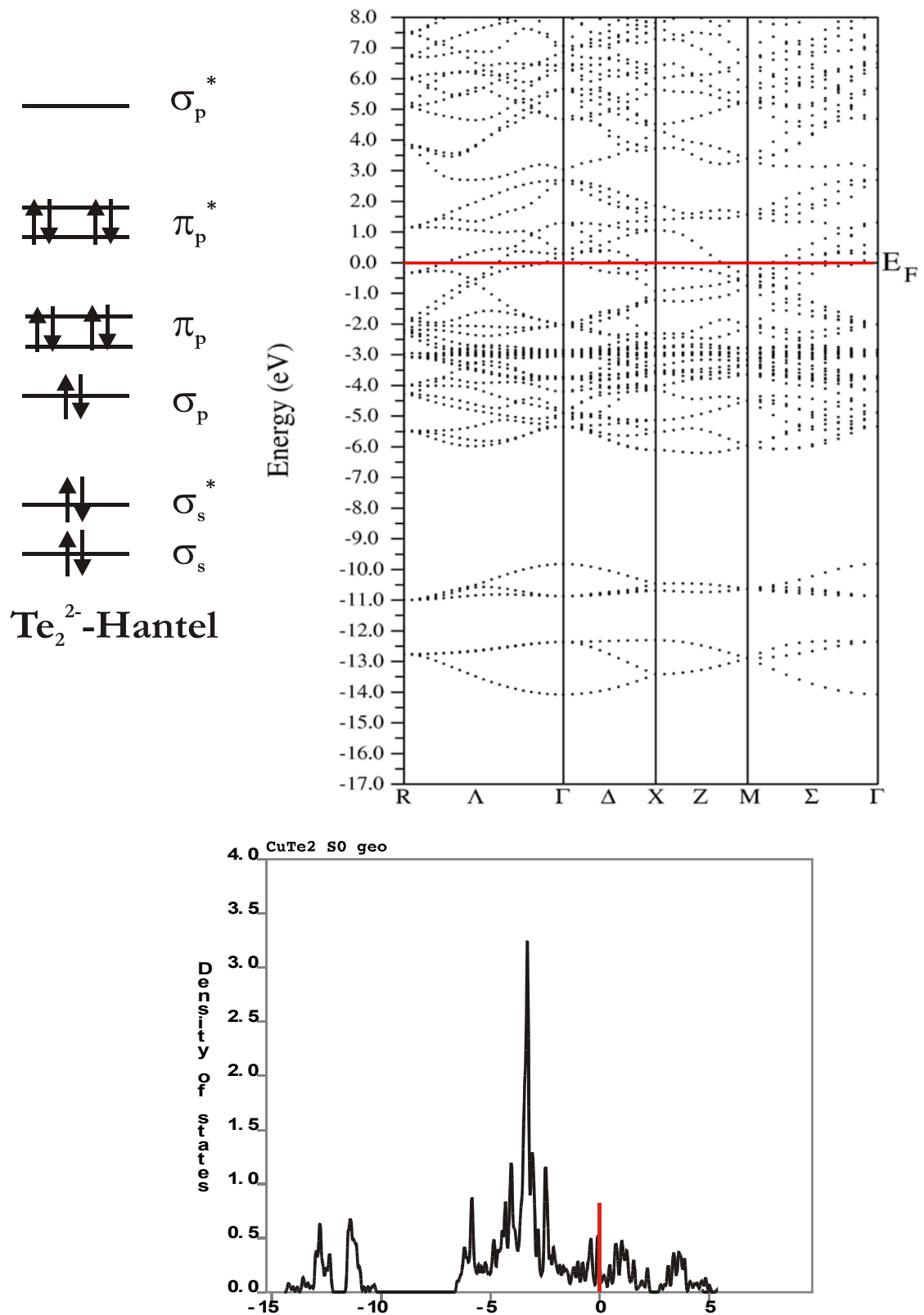


Abb.5.6: Bandstruktur (für Z=4) (**oben rechts**) und DOS (**unten**) von CuTe₂. Die Skizze **oben links** gibt das MO-Schema für eine X₂-Einheit wieder, die im Falle von Te₂²⁻ mit 14 Valenzelektronen besetzt ist.

Aus der Projektion der Zustandsdichten auf alle Valenzorbitale der Atome erkennt man (s. Abb. 5.7), dass die tief liegenden Bänder bei -15 bis -10 eV von Te-s-Zuständen gebildet werden. Entsprechend den Wechselwirkungen in der Te-Te-Hantel handelt es sich hier um die σ_s - und σ_s^* -Bänder. Es folgen nun die für Pyritstrukturen typischen Bänder von -6 bis 2 eV mit der Abfolge von σ_p , π_p , π_p^* und σ_p^* . Dieses Schema gilt entsprechend für die S-S-Hanteln [Lauer 1984].

Die projizierte Zustandsdichte zeigt eindeutig, dass im Bereich der Fermienergie Cu-s- und Cu-p-Zustände sowie Te-p-Zustände liegen (s. Abb. 5.7). D.h., in beiden Atomsorten sind diese Zustände teilweise besetzt. Im Gegensatz zu FeS₂ wird also kein Zustand erreicht, in dem die Fermienergie zwischen vollständig besetzten und unbesetzten Orbitalen liegt. Daraus ist zu schließen, dass weder die Te-p-Zustände vollständig gefüllt sind, noch dass Cu²⁺ vorliegt.

Aus der auf Cu-Valenzzustände projizierten Zustandsdichte ist das Maximum der Cu-d-Orbitale bei -2.6 eV ablesbar, es liegt also deutlich unter der Fermienergie. Die Auflösung nach 3d-, 4s- und 4p-Orbitalen zeigt zudem, dass 3d nicht vollständig gefüllt ist, sondern auch Bänder mit d-Anteil auftreten, welche die Fermienergie schneiden (s. Abb. 5.7). Deutliche Wechselwirkungen von Cu-s- und Cu-p-Zuständen sind unter- und oberhalb der Fermienergie vorhanden. Es lässt sich folgern, dass entsprechend eines metallischen Zustandes delokalisierte Zustände aus einer breiten Mischung von Te- und Cu-Zuständen an der Fermienergie vorliegen und ein ionisches Bild wenig angebracht ist. Die Konfiguration am Kupfer lässt sich weder als d⁹ noch d¹⁰ festlegen, sondern befindet sich wie im metallischen Kupfer dazwischen. Ebenso wenig kann man Te₂²⁻ postulieren, da die Te-5p-Zustände nur teilweise besetzt sind.

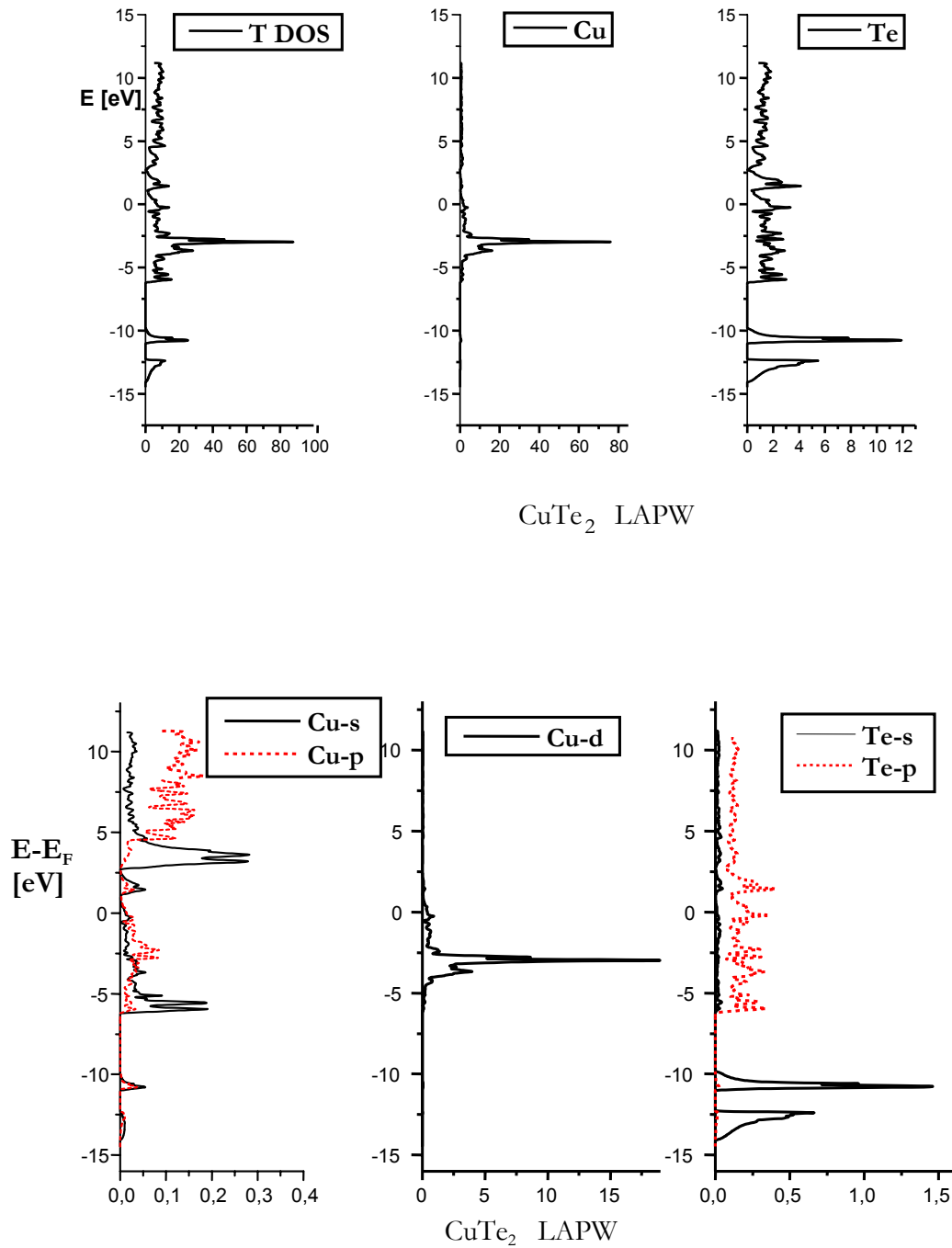


Abb. 5.7: Projizierte Zustandsdichten für CuTe_2 (FP-LAPW) auf gesamte Atome und einzelne Atomorbitale. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skaleneinteilungen.

5.7.5 Spinpolarisierungen und Magnetismus bei CuTe_2

Es ist für CuS_2 und CuSe_2 beschrieben und für CuTe_2 vermutet worden [Krill 1976], dass diese Verbindungen magnetische Umwandlungen bei tiefen Temperaturen durchlaufen, wobei die elektronische Struktur der Verbindungen in diesem Zusammenhang bisher

nicht untersucht wurde. Nähere Untersuchungen der eingangs erwähnten Bandlücke bei CuTe_2 führen zu der Schlussfolgerung, dass drei polarisierte Elektronen pro Formeleinheit ($Z=4$ für Pyritstruktur) zu einer Situation führen sollten, in welcher für die Majoritätsspinrichtung das Valenzband gefüllt und das Leitungsband leer sein sollte. Aus den Berechnungen ergibt sich tatsächlich für die Majoritätsspinrichtung (α) ein voll besetztes Valenzband, dass durch ein *gap* vom leeren Valenzband getrennt wird (s. Abb. 5.8, rechts). Die β -Teilbandstruktur (Minoritätsspinrichtung) zeigt noch immer das metallische Bild, die Bänder sind lediglich aufgrund der geringeren Besetzung relativ zur Fermienergie nach oben verschoben. Derartige Zustände treten bei magnetischen Phasenumwandlungen auf, sie werden als „halbmetallisch“ bezeichnet und sind als stabilisierend bekannt (vgl. CoS_2 , [Goodenough 1997, Fujimori 1996]).

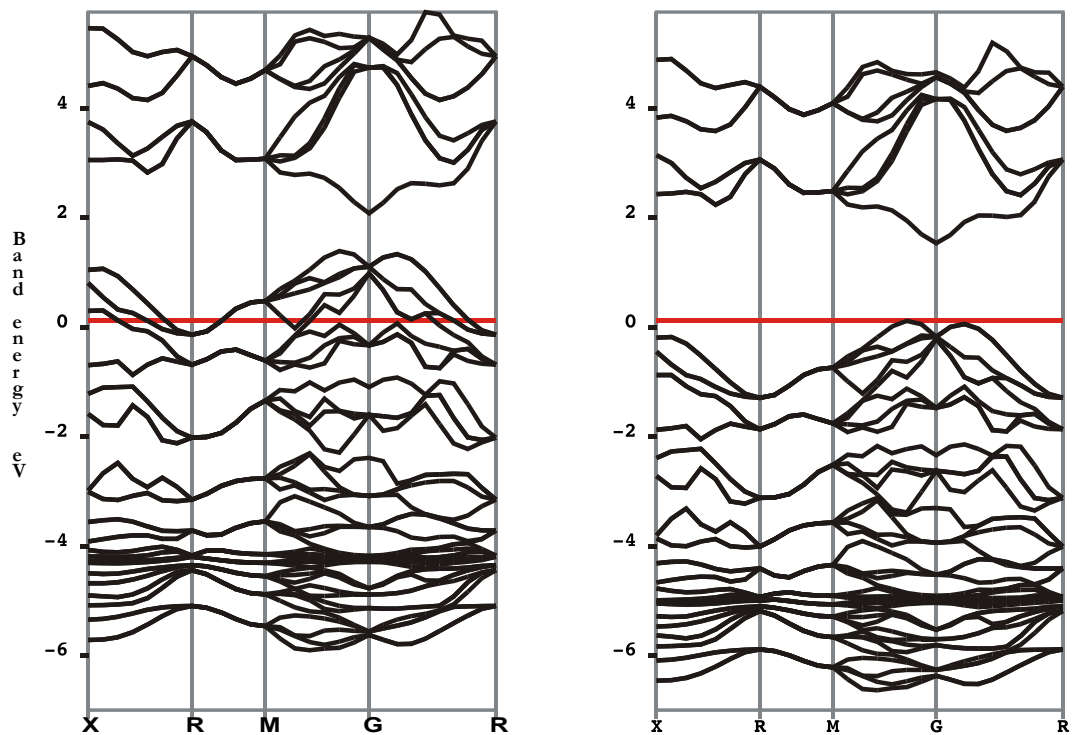


Abb. 5.8: Teil-Bandstruktur für spinpolarisiertes CuTe_2 , $S = 1\frac{1}{2}$, $n(\alpha) - n(\beta) = 3$ (pro FE). Die β -Teilbandstruktur ist links, die α -Teilbandstruktur rechts wiedergegeben. Die roten Linien kennzeichnen jeweils die Fermi-Kante.

Eine Geometrieoptimierung führt für diesen Zustand zu folgenden Beobachtungen:

1. Der Te-Te-Abstand nimmt deutlich zu von 2,8 auf 3,2 Å.
2. Der vermutete halbmetallische Zustand und die Bandlücke im Majoritätsspin sind deutlich ausgeprägt.
3. Im G-Punkt, d.h. im Zentrum der Zelle und damit der Te-Te-Hantel wird deutlich eine indirekte Bandlücke ausgeprägt. In G bildet das höchste besetzte Band (π_p^*) ein Minimum und in Richtung M und R zwei deutliche Maxima, welche die Fermienergie berühren. Das Valenzband hat damit in G lokal bindenden Charakter im Vergleich zum nicht polarisierten Zustand, wo er antibindend ist.

Der beschriebene halbmetallische Zustand weist Eigenschaften auf, die für vergleichbare Fälle stabilisierend wirken (z.B. CoS₂), kann also die magnetischen Übergänge in Kupferdichalkogeniden erklären helfen.

Zudem wurde experimentell beobachtet, dass magnetische Übergänge nur in nichtstöchiometrischen Kupferdichalkogeniden auftreten. Dies ist nun dahingehend zu verstehen, dass die Bänder um G entleert werden, was stabilisierend sein muss – da antibindende Zustände entleert werden und die Fermienergie damit schnell absinkt. Die hier beschriebene spinpolarisierte Konfiguration nun kann zu magnetischen Wechselwirkungen führen, ohne dass genau gesagt werden kann, wie diese im Einzelnen tatsächlich aussehen. Es kann jedoch gefolgert werden, dass nach dem hier gewonnen Bild die Elektronen mit Majoritätsspin lokalisiert, jene mit Minoritätsspin (metallisch!) delokalisiert sein sollten (entgegengesetzt zu CoS₂). Nach ersten Bandstrukturechnungen liegen in CuS₂ analoge Verhältnisse vor, die nach demselben Schema dessen Magnetismus erklären können.

5.7.6 Nullflußflächenintegrationen nach Bader

Um den Ladungstransfer in CuTe₂ quantifizieren zu können, wurde an einer durch *ab initio*-Methoden mit dem Programm CRYSTAL98 [Dovesi 1999] berechneten Ladungsdichteverteilung eine Nullflußflächenintegration (**Z**eroflux **S**urfaces, ZFS) nach Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals [Bader 1990] durchgeführt. Dies führt zu eindeutig definierten, raumerfüllenden atomaren Volumina und Ladungen. Die

Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen die Flächen der Atome, über die sie mit den Nachbarn verknüpft sind. Bildet man die Differenz zwischen der Ladung, die in den atomaren Volumina integriert werden und der Kernladung, so erhält man als atomare Ladung für Kupfer von $+0.66$ und für Tellur von -0.33 . Dies weist darauf hin, das CuTe_2 schwächer ionisch bzw. stärker metallisch durch die Wechselwirkungen von Cu- und Te-Orbitalen wird, etwa im Vergleich zum stark ionischen LiF ($\text{Li}=+0.9$, $\text{F}=-0.9$ [Bader 1998]).

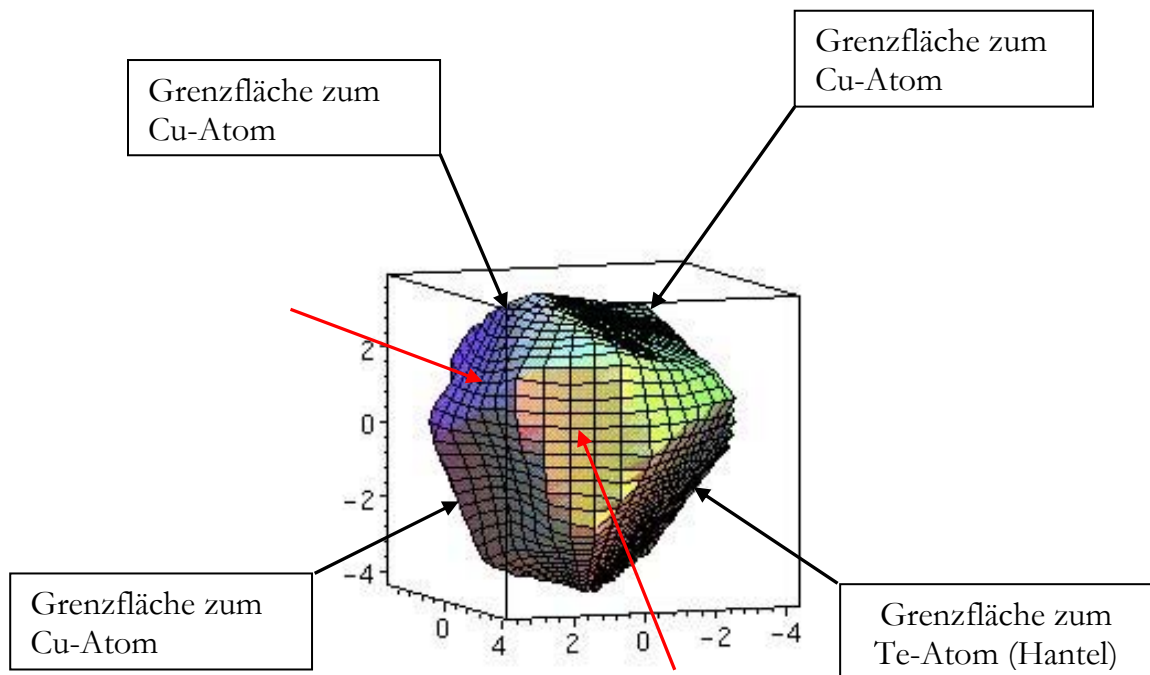


Abb. 5.9: ZFS eines Te-Atoms mit den angrenzenden Atomen der tetraedrischen Koordination (3 Cu- und 1 Te-Atom). Die weiter entfernten Te-Atome sind durch rote Pfeile angedeutet.

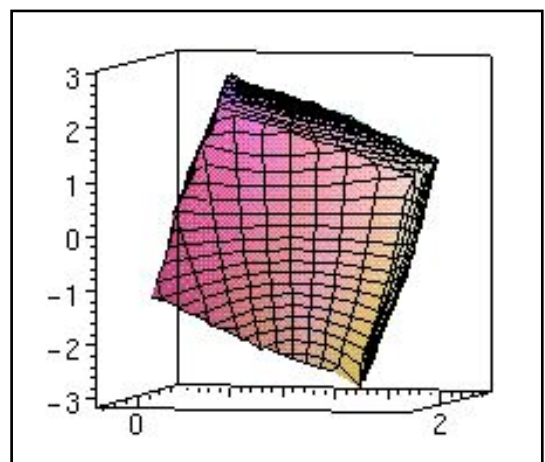


Abb. 5.10: ZFS eines Cu-Atoms in CuTe_2 .

Dadurch, dass bei der Nullflußflächenintegration die attraktiven Wechselwirkungen der betrachteten Kerne aufeinander untersucht werden, ergibt sich für die ZFS von Cu ein Würfel, anstatt der aus der Koordination naiv zu erwartenden Oktaederform. Gewissermaßen werden die auf die Ecken des Oktaeders gerichteten Bindungsbereiche getrennt und den beiden betrachteten Atomen zu einem gewissen Teil zugeordnet. Es resultiert daraus der zum Oktaeder duale Körper, ein Würfel.

5.8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals phasenreines, im Pyritstrukturtyp ($Pa\bar{3}$ (Nr. 205)) kristallisierendes CuTe₂ durch Hochdrucksynthese in einer modifizierten Multi-Anvil-Apparatur mit Walker-Type-Modul erhalten werden. Die hierfür nötigen Bedingungen sind mit 8 GPa und 973 K höher, als es frühere Apparaturen zuließen. Die Kristallstruktur konnte an Einkristalldaten verifiziert und physikalische Eigenschaften bestimmt werden. Die Gitterkonstante beträgt $a=6.608(1)$ Å und das Volumen $V=288.54(8)$ Å³. Unter Normaldruckbedingungen schmilzt CuTe₂ bei 607,97 K. CuTe₂ ist ein metallischer Leiter mit Leitfähigkeiten von $1 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 5K) bis zu $2.353 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 325K). Aus magnetischen Untersuchungen zeigt sich, dass in CuTe₂ Pauli Paramagnetismus mit einer molaren Suszeptibilität für die Leitungselektronen von $\chi_{mol}^P=15.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ auftritt. Die theoretischen Berechnungen bestätigen den Metallcharakter von CuTe₂ mit teilweise besetzten Zuständen an der Fermi-Kante. Pro Formeleinheit weist CuTe₂ 3 Löcher im Valenzband auf und ist somit ein p-Leiter. Aus den Rechnungen lässt sich eindeutig folgern, das CuTe₂ nicht analog zum Pyrit durch Cu²⁺ und Te₂²⁻-Hanteln zu beschreiben ist, sondern das für Kupfer eher eine Konfiguration wie im elementaren Kupfer anzunehmen ist, nämlich zwischen Cu²⁺ (d⁹) und Cu⁺ (d¹⁰). Ebenso kann man kein Te₂²⁻ postulieren, da die hierfür nötigen p-Zustände nicht vollständig besetzt sind.

6 Ein Beitrag zu Cu_7Te_4

6.1 Einleitung

Das binäre System Kupfer-Tellur wird seit Jahrzehnten intensiv untersucht. So wurden Teilbereiche dieses Phasendiagramms ausgiebig untersucht, um die Phasenbreiten der in der Natur in Mineralienform existierenden Verbindungen Rickardit ($\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$) und Weißit (Cu_{2-x}Te) [z.B. Nowotny 1946] genauer zu bestimmen und einzugrenzen [z.B. Baranova 1969, Blachnik 1983, Zimmerer 1996]. Für beide gibt es in der Literatur einige unterschiedliche Bezeichnungen, wie zum Beispiel $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ (mit $x \approx 1.2$) oder Cu_4Te_3 . Es existiert weiterhin ein binäres Kupfertellurid, das unter dem Namen Vulkanit ebenfalls in der Natur vorkommt und die stöchiometrische Zusammensetzung CuTe [Anderko 1954] aufweist. Für die in diesem Abschnitt besprochene Verbindung Cu_7Te_4 gibt es in der Literatur mehrerer Beschreibungen, die aber alle auf der azentrischen Raumgruppe $P3m1$ (Nr. 156) basieren [z.B. Van Con 1965, Baranova 1967, Blachnik 1983]. Aus der ersten an dieser Verbindung vorgenommenen Einkristallstrukturanalyse geht jedoch eindeutig hervor, dass Cu_7Te_4 in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) kristallisiert [Zimmerer 1996]. Neuere Synthesewege unter Verwendung von Solvothermal-Methoden (aus Metallsalzen und Tellur im Autoklaven mit Ethylendiamin als Lösungsmittel) und auch Ultraschall-Methoden führten unter milden Bedingungen zu nanokristallinen Proben von Cu_7Te_4 [Li 1999, Li 2000]. Für die weiteren Kupfertelluride und eine analoge Silberverbindung (Ag_7Te_4) wurde ebenfalls eine milde Darstellungsmethode unter hydrothermalen Bedingungen erarbeitet [Yang 1999].

6.2 Probenpräparation

Die Präparation von Cu_7Te_4 erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Zimmerer [Zimmerer 1996]. Dabei wird gereinigtes Kupfer und Tellur im molaren Verhältnis von 7:4 in einer evakuierten Quarzampulle 2d bei 1073 K aufgeschmolzen. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 873 K abgekühlt und bei dieser Temperatur 4d belassen.

Nach Homogenisierung des Produktes wird bei 853 K zwischen 6 und 8 Wochen getempert. Es entsteht ein schwarzes kristallines Pulver.

6.3 Einkristallstrukturanalyse

An hexagonalen Plättchen von Cu_7Te_4 wurden an einem Stoe-IPDS die Reflexlagen und -intensitäten bestimmt und anschließend eine Neuverfeinerung der Struktur vorgenommen, da in der erstmaligen Verfeinerung von Zimmerer [Zimmerer 1996] in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) ein Zwillingsanteil von ca. 3% angegeben wird und dieser geringe Wert an der Nachweiskgrenze der Röntgenstrukturanalyse liegt. Somit ist es fraglich, ob eine Zwillingsverfeinerung überhaupt angebracht war, was durch eine neue Verfeinerung geklärt werden sollte. Die wichtigsten kristallographischen sowie messspezifischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse an Cu_7Te_4 sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die vollständigen Daten sind in Kap. 9.4.1 wiedergegeben.

Tab. 6.1: Kristallographische Daten und messspezifische Parameter zur Einkristallstrukturbestimmung von Cu_7Te_4 .

Substanz	Cu_7Te_4
Molmasse / (g mol^{-1})	955.18
Kristallgröße / mm^3 , Farbe	0.055 x 0.040 x 0.035, silber
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe, Pearson Symbol	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $hP22$
Gitterkonstante / Å	$a = 8.3092(9)$ $c = 7.1868(8)$
Zellvolumen / Å ³ , Z	$V = 429.72(8)$, 2
$\rho_{\text{röntg.}}$ / g cm^{-3}	7.382
Absorptionskoeffizient	302.06
μ ($\text{MoK}\alpha$) / cm^{-1}	
Diffraktometer	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator

Bildplattenabstand / mm	50
φ -Messbereich / ($^\circ$), $\Delta\varphi$ / ($^\circ$)	$0 \leq \varphi \leq 360$, 2.4
Belichtungszeit / Bild / min	15
Absorptionskorrektur	Numerisch, Kristallbeschreibung mit 16 Flächen, Kristallform mit X-SHAPE [Stoe 1999a] optimiert
2θ -Bereich / ($^\circ$)	$4.6 \leq 2\theta \leq 60.9$
Temperatur / K	293
hkl -Datenbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl gemessener Reflexe, R_{int}	4579, 0.0932
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	422
Parameteranzahl	27
Verfeinerungsprogramm	Shelxl97 [Sheldrick 1997]
R ($I > 2\sigma_I$), R (alle Reflexe)	0.0236, 0.0265
wR ($I > 2\sigma_I$), wR (alle Reflexe)	0.0542, 0.0548
GooF	0.960
B_{ASF}	0.41979
Zwillingsmatrix	1 0 0 0 1 0 0 0 -1
Restelektronendichte	-1.421, 1.080
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e \AA^{-3}	

Die Struktur konnte in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) gelöst und die gemessenen Daten mit 422 symmetrieunabhängigen Reflexen und 27 Parametern verfeinert werden. Es musste eine Verfeinerung an einem Zwillingskristall vorgenommen werden. Der Anteil eines Individuums beträgt hierbei 41.98%. Es wurden insgesamt drei Cu- und zwei Te-Lagen gefunden. Dabei konvergierte die Verfeinerung bei R -Werten von 0.0236 ($I > 2\sigma_I$) bzw. 0.0265 (für alle Reflexe) und die wR -Werte bei 0.0542 ($I > 2\sigma_I$) bzw. 0.0548 (für alle Reflexe).

Die Lageparameter der Cu- bzw. Te-Atome und die isotropen Auslenkungsparameter bzw. die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 6.2 bzw. 6.3 wiedergegeben.

Tab. 6.2: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}^a (in Å²) für Cu₇Te₄. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	$2d$	$1/3$	$2/3$	0.1244(5)	0.0232(5)
Cu(2)	$6i$	0.4848(1)	$1-x$	0.3230(3)	0.0320(4)
Cu(3)	$6i$	0.1691(1)	$1-x$	0.5774(2)	0.0232(3)
Te(1)	$2d$	$1/3$	$2/3$	0.7543(2)	0.0176(3)
Te(2)	$6i$	0.15172(4)	$1-x$	0.2129(1)	0.01756(2)

^a: der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ist als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U^{ij} – Tensors definiert.

Tab. 6.3: Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} (in Å²) für Cu₇Te₄. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	0.0180(7)	U_{11}	0.034(1)	0	0	0.0090(4)
Cu(2)	0.0191(5)	U_{11}	0.052(1)	0.0073(3)	$-U_{23}$	0.0054(6)
Cu(3)	0.0179(5)	U_{11}	0.0285(6)	0.0023(3)	$-U_{23}$	0.0049(5)
Te(1)	0.0148(4)	U_{11}	0.0233(6)	0	0	0.0074(1)
Te(2)	0.0144(3)	U_{11}	0.0234(3)	0.0003(1)	$-U_{23}$	0.0071(3)

6.4 Strukturbeschreibung

Zimmerer [Zimmerer 1996] beschreibt Cu₇Te₄ als ein aus charakteristischen Cu₁₄Te₈-Clustern (in alle Dimensionen verknüpft) aufgebautes Polytellurid der Zusammensetzung [Cu⁺]₁₄[Te(1)²⁻]₂[Te(2)₆¹⁰⁻]. Dabei bilden die Te-Atome eine verzerrte hexagonal-dichteste

Kugelpackung in deren Tetraederlücken teilweise die Cu-Atome positioniert sind. Da sich aber die beschriebenen Cluster nicht durch längere Bindungen voneinander separieren lassen, lässt sich diese Struktur besser auf eine andere Weise beschreiben.

Aufgrund des verzerrten hexagonal-dichten Te-Grundgitters, indem durch Kationen unterschiedlich besetzte Schichten auftreten, kann Cu_7Te_4 als eine aufgefüllte Variante des CdI_2 -Typs angesehen werden.

Beide kristallisieren in der gleichen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), unterscheiden sich aber in der etwa verdoppelten a -Gitterkonstante der Kupferverbindung. In dem binären Kupfertellurid treten drei verschieden koordinierte Cu-Atome auf. Es ergibt sich eine variierende Sandwich-Struktur aus kupferarmen und kupferreichen Schichten führt (vgl. Abb. 6.1 und Kap. 9.4.1). Hier besteht der größte Unterschied zu der zum Ver-

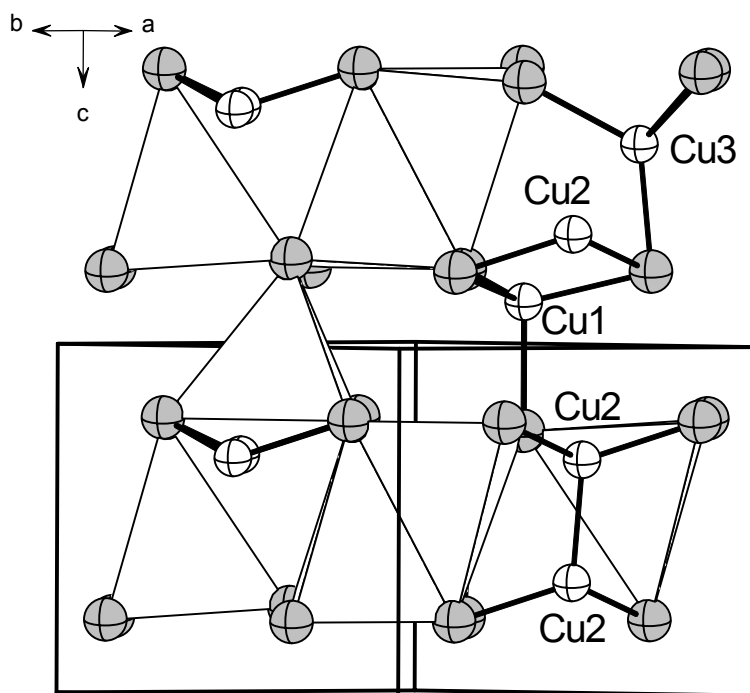


Abb. 6.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu_7Te_4 . Es sind deutlich die mit Cu2 und Cu3 aufgefüllten Schichten erkennbar, die durch Cu1-Atome verknüpft werden. Es sind nur einige Atome pro Schicht gezeigt.

gleich herangezogenen CdI_2 -Struktur, in der jeweils eine vollbesetzte Schicht einer leeren folgt und umgekehrt. Zu der Besetzung in Cu_7Te_4 passt auch die plättchenförmige Morphologie der Kristalle. Die Koordinationssphären weisen, bei Nichtberücksichtigung kurzer Cu-Cu-Kontakte, vier verzerrt tetraedrisch angeordnete Te-Atome um Cu1 ($d(\text{Cu-Te})$: 2.660(3)-2.690(1) Å) und ebenfalls vier Te-Atome um Cu3 ($d(\text{Cu-Te})$: 2.631(2)-2.765(1) Å) auf. Cu2 hingegen wird verzerrt von 3 Te-Atomen ($d(\text{Cu-Te})$: 2.553(1)-2.674(1) Å) und einem weiteren Cu2-Atom koordiniert ($d(\text{Cu2-Cu2})$: 2.581(3) Å). Die unterschiedliche Auffüllung der Schichten zeigt sich ebenfalls in den Abständen der Tellur-Atome der beiden differierenden Bereiche. Entlang der Stapelrichtung der Schichten

(c -Achse) betragen die Te-Te-Abstände innerhalb der kupferreichen (Cu2 und Cu3) Zonen 4.669(1)-4.687(1) Å, während in den kupferarmen (Cu1) Bereichen kürzere Abstände von 3.759(1) bis 4.207(1) Å auftreten. Die Cu_7Te_4 -Struktur wird somit durch eine alternierende Packung von aufgeföllten, voluminöseren und schmaleren, weniger dicht mit Cu-Atomen besetzten Te-Schichten verwirklicht. Ein Vergleich dieser Schichten sowie der beiden Te-Lagen zeigt, dass sich die Te2-Atome formal zu $\text{Te}(2)_6$ -Oktaedern zusammenfassen lassen, da die interatomaren mit Abständen von 3.791(1)Å - 3.778(2)Å kürzer sind, als der doppelte van-der-Waals-Abstand von 4.18 Å für Tellur [Bondi 1964]. In Abb. 6.2 werden diese Oktaeder in verschiedenen Ansichten gezeigt. In der oberen Graphik ist dabei jeweils ein Cu-Atom einer Lage mit eingezeichnet. Die untere Graphik zeigt die Separation der formalen $\text{Te}(2)_6$ -Oktaedern durch Te1 -Atome.

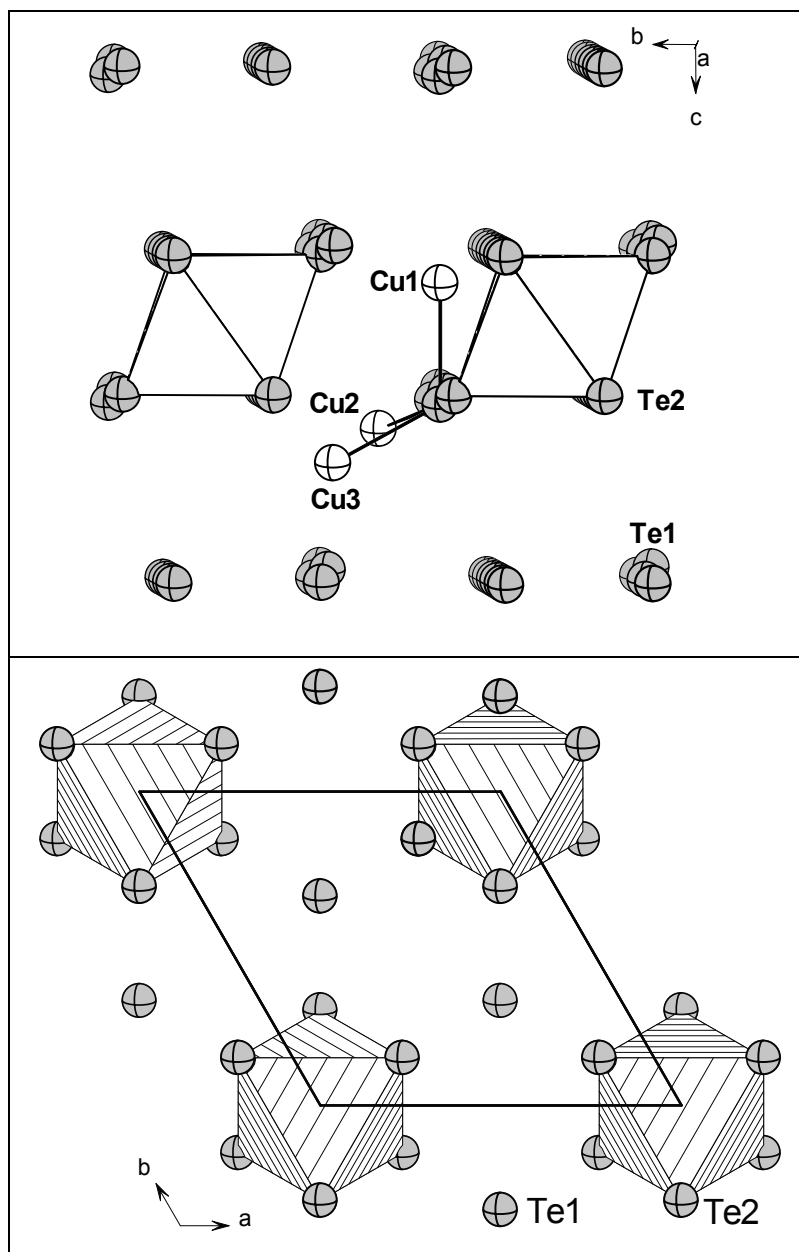


Abb. 6.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu_7Te_4 . Es wird nur die verzerrt hexagonale Packung der Te-Atome betrachtet. Einmal zur Verdeutlichung der Position der formalen $\text{Te}(2)_6$ -Oktaeder in den ausgedönnnten Schichten (**oben**) und zum zweiten die Separation dieser Oktaeder durch Te1 -Atome (**unten**).

6.5 Physikalische Eigenschaften von Cu_7Te_4

6.5.1 Elektronische Leitfähigkeit

Für das binäre Kupfertellurid Cu_7Te_4 wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen an zwei Proben durchgeführt, die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen unterworfen wurden. Eine Probe wurde unter Normaldruckbedingungen bei 853 K getempert. Die zweite wurde nach einer Temperperiode in einer Belt-Apparatur (s. Kap. 3.3.1.1) bei 6 GPa komprimiert und währenddessen auf 1073 K erhitzt. Beide Phasen unterscheiden sich nur geringfügig in den Gitterkonstanten. Es sind unter Druck keinerlei Phasenübergänge im untersuchten Präparationsbereich aufgetreten. In Abb. 6.3 sind für beide Proben die Kurven der temperaturabhängigen spezifischen Widerstände gezeigt.

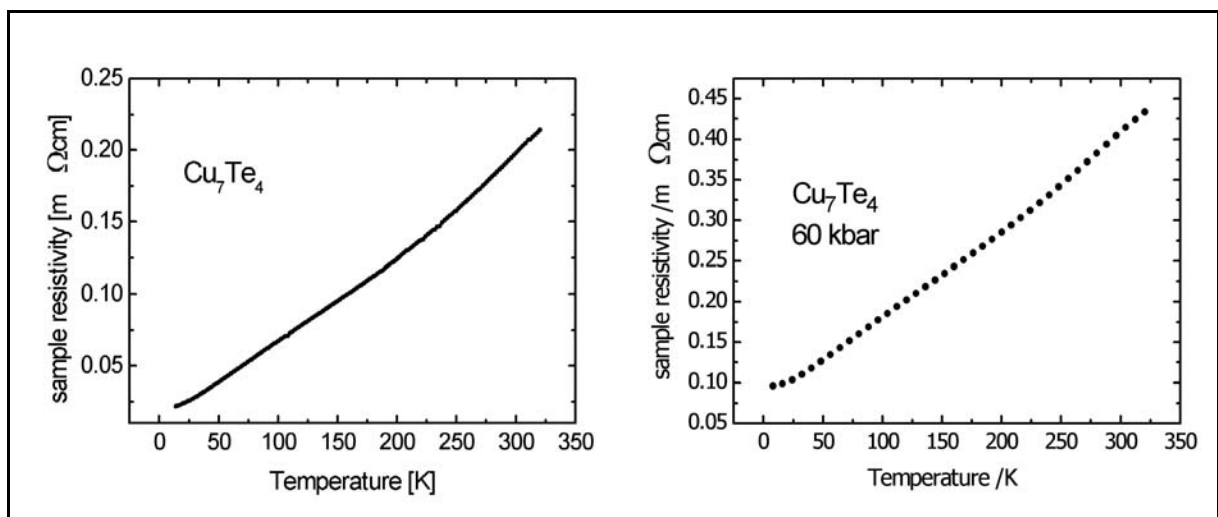


Abb. 6.3: Graphische Darstellung des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur für zwei Proben von Cu_7Te_4 . Die Normaldruckphase (links) und eine bei 6 GPa / 1073 K präparierte Phase (rechts). Beide Substanzen zeigen typisch metallisches Verhalten, also mit ansteigender Temperatur zunehmender Widerstand bzw. abnehmende Leitfähigkeit.

Beide Proben zeigen das typische Verhalten eines metallischen Leiters. Der spezifische Widerstand nimmt mit ansteigender Temperatur erwartungsgemäß zu, und liegt für die Normaldruckphase zwischen $0.025 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ bei ca. 12 K und $0.213 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ bei 325 K. Die sich daraus ergebende, mit der Temperatur entsprechend abnehmende Leitfähigkeit reicht von ca. $4 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ca. 12 K) bis zu $4.695 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ca. 325 K) und liegt somit im

Bereich der gut leitenden Metalle, für die ein Bereich von $10^{-1} - 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ angegeben wird [West 1992]. Die entsprechenden Werte für die bei 6 GPa komprimierte Phase bewegen sich zwischen $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei ca. 12 K und $0,425 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 325 K für die spezifischen Widerstände. Daraus errechnet sich eine Leitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 12 K) und $2.353 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 325 K). Ein Vergleich der beiden in dieser Arbeit diskutierten binären Kupfertelluride zeigt eine ähnliche Leitfähigkeit von CuTe_2 und der Hochdruckphase von Cu_7Te_4 an, während die Normaldruckphase von Cu_7Te_4 bei tiefer Temperatur etwa die vierfache und bei höhere Temperatur noch fast die doppelte Leitfähigkeit aufweist.

6.5.2 Magnetismus

Analog zu CuTe_2 (s. Kap. 5.6.2) wurde für Cu_7Te_4 die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität an einer polykristallinen Probe in einem MPMS SQUID-Magnetometer bestimmt (s. Kap. 3.3.4), wobei hierfür 30.556 mg Substanz in eine Quarzampulle eingebracht wurden. Der untersuchte Temperaturbereich lag

zwischen 4.5 K und 300 K bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T. Abb. 6.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilitäten für Cu_7Te_4 und CuTe_2 . Für Cu_7Te_4 ergibt sich ebenfalls ein Magnetismus der Leitungselektronen, welcher durch weitgehend temperaturunabhängige molare magnetische Suszeptibilitä-

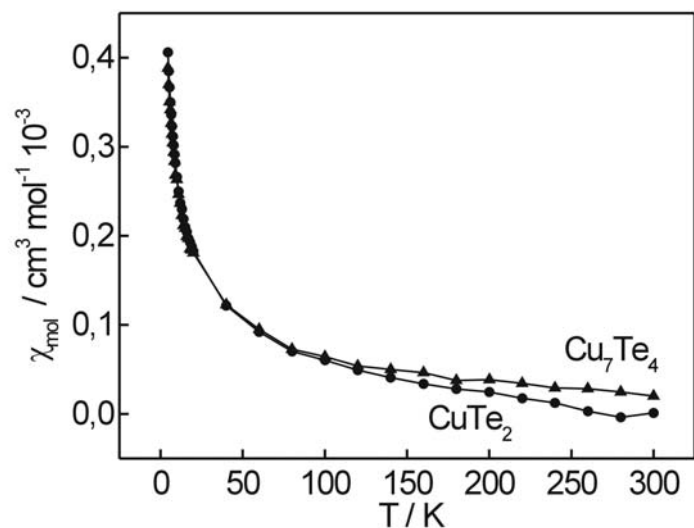


Abb.6.4: Molare magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur für Cu_7Te_4 und CuTe_2 (s. Kap. 5.6.2). Es liegt Pauli-Paramagnetismus vor mit leichter, durch Verunreinigungen verursachter, Abweichung, bei tiefen Temperaturen.

ten gekennzeichnet ist (Pauli-Paramagnetismus). Das Ansteigen der Suszeptibilitätskurve bei sehr tiefen Temperaturen wird wiederum wahrscheinlich durch geringe Mengen einer Verunreinigung hervorgerufen. Die für Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) bestimmte magnetische Suszeptibilität weist einen Wert von $\chi = 2.02 \cdot 10^{-5} \text{ emu/mol}$ auf, wobei wiederum ein kleines magnetisches Moment von etwa $0.1 \mu_B/\text{Formeleinheit}$ auftritt. Um die reinen Werte für den Pauli Paramagnetismus von Cu_7Te_4 zu bestimmen, wird wieder anhand von diamagnetischen Inkrementen der diamagnetischer Anteil von den gemessenen Daten subtrahiert werden. Auch hierbei werden die tabellierten diamagnetischen Inkremente für Cu^{2+} bzw. Te^{2-} mit $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ bzw. $7.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [Lueken 1999] angenommen und ein Wert für den diamagnetischen Anteil für Cu_7Te_4 von $-37.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ errechnet. Für die molare magnetische Suszeptibilität des Pauli Paramagnetismus von Cu_7Te_4 ergibt sich somit ein Wert von $\chi_{mol}^P = 37.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

6.6 Theoretische Berechnungen zu Cu_7Te_4

6.6.1 Einleitung

Wie sich aus Leitfähigkeitsuntersuchungen (s. Kap. 6.5.1) ergibt, ist Cu_7Te_4 genau wie CuTe_2 (vgl. Kap. 5.6.1) ein metallischer Leiter. Aufgrund der Zusammensetzung dieser Verbindung ergibt sich eine interessante Frage zum elektronischen Aufbau, denn aus einem rein ionischen Bild würde sich eine formale Ladung von etwa $+1.15$ für die beteiligten Cu-Atome ergeben. Ob dieses Bild eine richtige Beschreibung der Verhältnisse in Cu_7Te_4 wiedergibt oder ob eine andere Möglichkeit besser geeignet ist, lässt sich durch die Analyse der Bandstruktur und der DOS genauer aussagen. Aufgrund dessen wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Bandstruktur von Cu_7Te_4 berechnet sowie die DOS bestimmt. Anhand von projizierten Zustandsdichten (PDOS) werden die Beiträge der verschiedenen Atome und auch der verschiedenen, beteiligten Orbitale betrachtet und die Wechselwirkungen untereinander analysiert [Wehrich 2003].

6.6.2 Elektronische Struktur von Cu_7Te_4

Die berechnete Bandstruktur (s. Abb. 6.5) bestätigt die experimentell ermittelte metallische Leitfähigkeit (s. Kap. 6.5.1) von Cu_7Te_4 . Jedoch liegt hier der Fall nicht ganz so offensichtlich, wie bei dem vorher diskutierten CuTe_2 (s. Kap. 5.7). Anhand der rot markierten Fermi-Grenze ist erkennbar, dass diese gerade noch die obersten besetzten Zustände schneidet und somit metallisches Verhalten resultiert. Direkt oberhalb wird aber eine kleine Bandlücke bei ca. +0.1 eV beobachtet und somit liegt dieses binäre Kupfertellurid an der Grenze zwischen metallischem Leiter und Halbleiter. Es ergibt sich, dass genau ein Loch im Valenzband für die Leitfähigkeit gebildet wird. Eine Möglichkeit, dieses fehlende Elektron hinzuzufügen, um einen Halbleiter zu modellieren, wäre die Substitution eines Cu-Atoms beispielsweise durch ein Zn-Atom. Versuche sind Synthese einer Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung Cu_6ZnTe_4 wurden durchgeführt. Es konnten bislang jedoch keine phasenreinen Proben erhalten werden. Dies wäre ein interessantes Forschungsgebiet, um somit gezielt Eigenschaften einer bekannten Verbindung zu modifizieren und einzustellen.

Um nun genauere Angaben über die interessierenden Zustände rund um das Fermi-Niveau machen zu können, wurden die projizierten Zustandsdichten (PDOS) für die jeweiligen Atomlagen (3 Cu- und 2 Te-Lagen) und die verschiedenen Orbitale bestimmt. In Abb. 6.6 werden jeweils die PDOS der einzelnen Atom-Lagen sowie die Gesamt DOS für Cu_7Te_4 wiedergegeben. Abb. 6.7 zeigt außerdem noch eine Trennung in die einzelnen Orbitale der beteiligten Atomlagen und jeweils für einzelne Atome der verschiedenen Cu-Lagen berechnete Intensitätsbeiträge (Abb.6.7 oben).

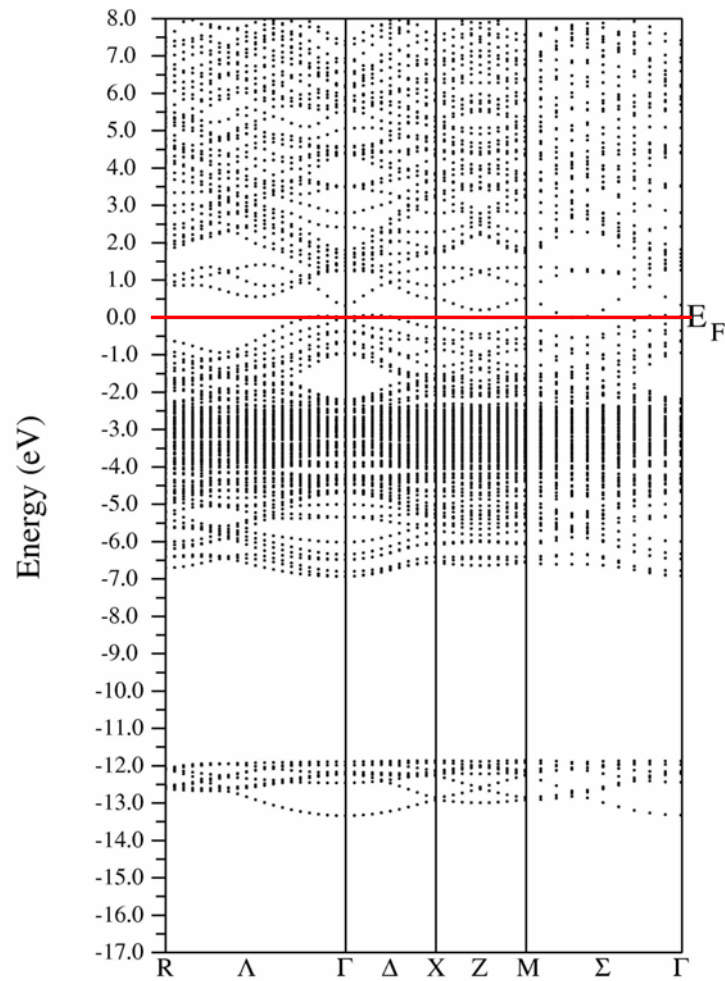


Abb.6.5: Berechnete Bandstruktur von Cu_7Te_4 . Die rote Linie gibt die Fermi-Kante wieder. Es liegt gerade noch metallischen Verhalten vor, da das Fermi-Niveau die höchsten besetzten Bänder kreuzt.

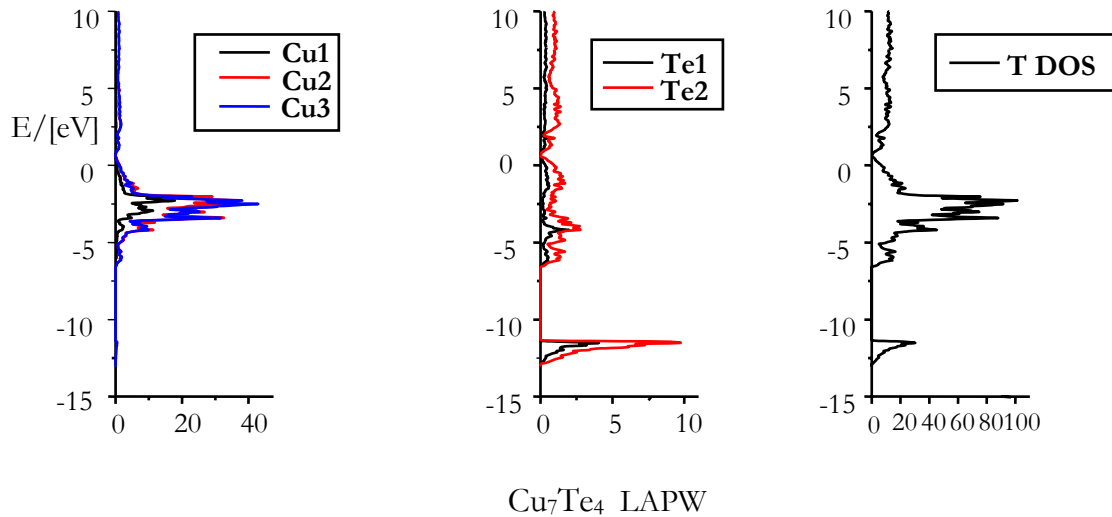


Abb.6.6: Projizierte Zustandsdichten aus Rechnungen an Cu_7Te_4 (FP-LAPW): Projektion auf die einzelnen Cu-Atom-Lagen (**links**), die Te-Atomlagen (**Mitte**), sowie die Gesamt-DOS (**rechts**). Die Intensitätsunterschiede zwischen Cu1 einerseits und Cu2/Cu3 andererseits beruhen auf den differierenden Lagezähligkeiten (Cu1 auf $2d$; Cu2/Cu3 auf $6i$), die einem Verhältnis von 1:3 entsprechen.

Die Cu-d-Maxima in Cu_7Te_4 liegen näher an der Fermienergie (-5 bis +0.1 eV) und sind breiter ausgebildet als bei CuTe_2 . Außerdem gibt es um die Fermi-Grenze insgesamt eine geringere Beteiligung der Cu-Lagen. Die Projektionen auf die Cu-d-Orbitale zeigen für alle drei Cu-Lagen dieselbe Aufspaltung, die auf Cu-Cu-Wechselwirkungen schließen lässt. Es zeigt sich aber auch, dass für die Cu1-Lage Abweichungen in der Intensität im Vergleich zur Cu2- und Cu3-Lage auftreten (s. Abb. 6.6 links). Der Grund hierfür ist in der Zähligkeit der besetzten Positionen zu suchen. Die Cu1-Lage besetzt die $2d$ Position, während sich Cu2 und Cu3 auf $6i$ befinden. Das Verhältnis von 1:3 zwischen diesen Lagen spiegelt sich dann auch in Abb. 6.6 in den berechneten Intensitäten wieder. Wie man in Abb. 6.7 (**obere Reihe**) erkennen kann, in der die Berechnungen für einzelne Atome der verschiedenen Cu-Lagen wiedergegeben sind, weisen die einzelnen Cu-Atome nahezu identische Beiträge auf.

Wiederum bilden Mischungen aus Cu- und Te-Zuständen das Valenz- und das Leitungsband. Die DOS wird in der Hauptsache von Cu-Cu-Wechselwirkungen dominiert und daran sind überwiegend die Cu-d-Orbitale beteiligt. Die Cu-d-Orbitale weisen oberhalb der Fermienergie jedoch nur noch vernachlässigbare Anteile auf, so dass ein Zustand nahe d^{10} zu beschreiben ist. Die Te-p-Orbitale sind eindeutig nicht vollständig gefüllt und sind somit an der elektrischen Leitfähigkeit entscheidend beteiligt. Wie im Falle des CuTe_2 lässt sich für Cu_7Te_4 eine Stabilisation der Verbindung durch Ausbildung eines metallischen Charakters erkennen, wobei wiederum kein vollständiger Ladungstransfer von Kupfer nach Tellur stattfindet. Das nur teilweise gefüllte Valenzband wird aus einer Reihe von Cu-Cu- und Cu-Te- und Te-Te-Wechselwirkungen gebildet. Die Fähigkeit des Tellurs, in metallischen Zuständen stabil zu sein, erscheint als entscheidendes Kriterium für die Stabilität von Verbindungen wie Cu_7Te_4 . Das Bild der Bandstruktur schafft für dieses binäre Kupfertellurid eine verständlichere Beschreibung als ein ionisches Modell, welches schon aufgrund der Zusammensetzung Schwierigkeiten bereitet.

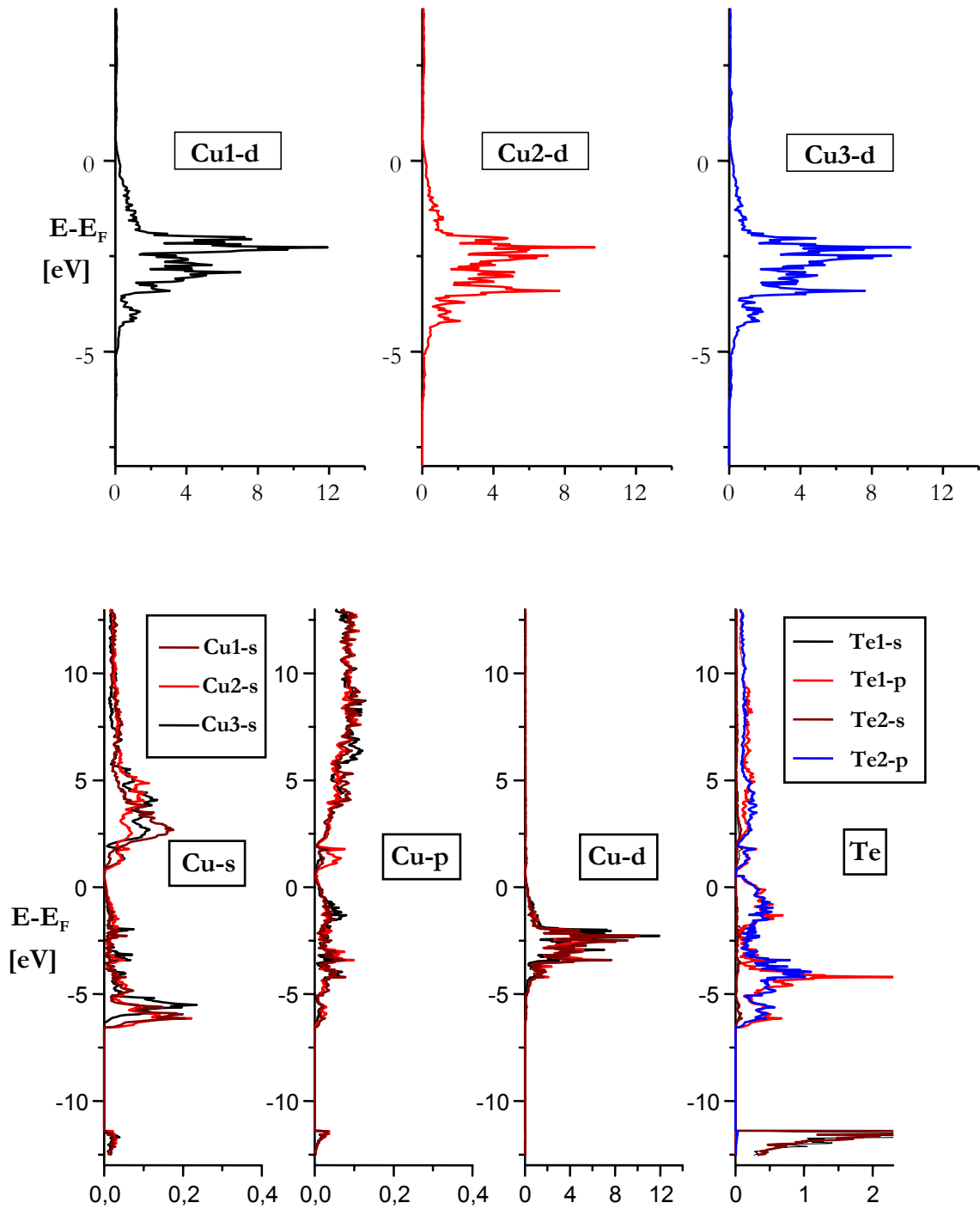


Abb. 6.7: Projizierte Zustandsdichten für Cu_7Te_4 (FP-LAPW). Projektion auf einzelne Atome in Cu-d-Orbitalen der verschiedenen Lagen (**oben**), sowie für die Cu-s-, -p-, -d- und Te-s-, -p- Orbitale der gesamten Lagen (**unten**).

6.7 Zusammenfassung

Das zentrosymmetrisch in $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) kristallisierende Kupfertellurid Cu_7Te_4 ist ein metallischer Leiter, dessen Leitfähigkeit druckabhängig abnimmt. So weist es bei Normaldruckbedingungen eine Leitfähigkeit von $4.695 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (325 K), während für die bei 6 GPa komprimierte Probe $2.353 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (325 K) gemessen werden. Cu_7Te_4 ist ein Pauli-Paramagnet mit einem Wert von $\chi_{mol}^P = 37.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die molare magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen. Aus Bandstrukturberechnungen ergibt sich ebenfalls eine metallische Leitung mit einem Loch im Valenzband. Cu_7Te_4 steht ganz eng an der Grenze zwischen Metall und Halbleiter. Versuche, durch Substitution eines Cu-Atom durch ein Zn-Atom das fehlende Elektron in das System einzubringen und möglicherweise einen Halbleiter zu erhalten, wurden begonnen, konnten aber im Rahmen dieser Arbeit nicht vollendet werden. Wie im Fall des CuTe_2 ist auch für Cu_7Te_4 eine ionischen Beschreibung nicht sinnvoll, da sich die Verbindung durch Ausbildung eines metallischen Charakters ohne vollständigen Ladungstransfer zwischen Kupfer und Tellur stabilisiert.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit ist in zwei größere Abschnitte unterteilt. Zum einen werden Untersuchungen an Manganchalkogenometallaten der 15. Gruppe des PSE beschrieben und zum anderen werden neue Ergebnisse über binäre Kupfertelluride vorgestellt.

Die Untersuchungen an den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Mn}Pn_2Q_4$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$) konzentrierten sich auf die Strukturanalyse und die physikalischen Eigenschaften, die mittels verschiedener Sonden und Untersuchungsmethoden bestimmt wurden. Auch der Einsatz von Hochdrucksynthesetechniken brachte neue Erkenntnisse, insbesondere ist hierbei die reversible Phasentransformation der monoklinen, schichtartigen MnSb_2S_4 -Modifikation [Pfitzner 2000, Kurowski 2000] oberhalb 3 GPa und 1073 K in die 3-dimensionale orthorhombische Variante [Bente 1989] zu erwähnen. Trotz der ca. 6% höheren Dichte von MnSb_2S_4 (*oP28*) ist MnSb_2S_4 (*mC28*) als die unter Standardbedingungen thermodynamische stabile Modifikation anzusehen, da durch Tempern der Hochdruckphase bei 763 K eine Rückumwandlung eintritt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Einkristallstruktur von MnSb_2Se_4 (*mC28*) an einem bei 1.5 GPa und 873 K präparierten Kristall bestimmt werden. Dieses Manganselenoantimonat(III) kristallisiert in $C 2/m$ (Nr. 12) mit den Zellkonstanten $a = 13.319(2) \text{ \AA}$, $b = 4.0014(3) \text{ \AA}$, $c = 14.967(2) \text{ \AA}$, $\beta = 115.10(1)^\circ$ und $V = 722.4(1) \text{ \AA}^3$. Hierbei tritt eine Mischbesetzung mit Sb auf der Mn2-Lage auf. Raumtemperaturstrukturanalysen wurden für $\text{Mn}Pn_2Q_4$ ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$) auf Basis von Neutronenbeugungsdaten durchgeführt. Hierdurch sollte eine weitere Klärung der in der Einkristallstrukturanalyse von MnSb_2Se_4 (*mC28*) auftretenden Mischbesetzung gefunden und auch für die weiteren Verbindungen analysiert werden. Die vier untersuchten Verbindungen lassen sich aufgrund dieser Untersuchungen in zwei Klassen einteilen. Ein Teil (MnSb_2S_4 , MnSb_2Se_4 und MnBi_2S_4) kann entweder auf Basis eines vollkommen geordneten oder eines teilweise ungeordneten Strukturmodells gleichermaßen gut beschrieben werden. Dies steht im Einklang mit der aus Einkristalldaten ermittelten völlig geordneten Struktur von MnSb_2S_4 (*mC28*) [Kurowski 2000, Pfitzner 2000] und dem in dieser Arbeit beschriebenen mischbesetzten Modell für MnSb_2Se_4 (*mC28*). Die Frage, warum homologe Verbindungen sich in ihren Kristallstrukturen so unterscheiden, ist nicht geklärt. MnBi_2Se_4 ist eindeutig nur durch ein Strukturmodell mit Bi/Mn-Mischbesetzung zu beschreiben ist, da die Mn2-Lage mit ca. 30% Bi-Atomen bei Raum-

temperatur besetzt wird. Ein möglicher Hinweis für die Mischbesetzung könnte durch die abnehmende Verzerrung der Oktaeder um Sb bzw. Bi gegeben sein. Diese wird durch das stereochemisch aktive lone-pair der Pnicogenatome, dessen Elektronen beispielsweise für Sb formal das 5s-Orbital besetzen, hervorgerufen und nimmt von MnSb_2S_4 über MnSb_2Se_4 bis zu MnBi_2Se_4 ab. Das zeigt sich in einer starken Verzerrung des Sb-Oktaeders in MnSb_2S_4 und einer kaum vorhandenen Verzerrung des Bi-Oktaeders in $\text{Mn}_{0.7}\text{Bi}_{2.2}\text{S}_4$ [Lee 1993]. Eine Vielzahl von physikalischen Untersuchungen wurden durchgeführt, um genauere Kenntnisse über Leitfähigkeiten, magnetische Eigenschaften sowie die zu erwartende Magnetstruktur zu gewinnen. Alle vier monoklinen Phasen sowie die durch Phasentransformation erhaltene orthorhombische MnSb_2S_4 -Variante sind Halbleiter. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen weisen die monoklinen Modifikationen unterhalb der Néel-Temperaturen zwischen 26.5(5) K (MnSb_2S_4) und 16.0(5) K (MnBi_2Se_4) als Antiferromagneten aus. Zur Verifizierung dieser experimentellen Daten wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt, die einerseits die antiferromagnetische Ordnung bestätigen und andererseits eine entlang den MnQ_6 -Oktaedersträngen (*b*-Achse) verlaufende, transversal sinusförmig modulierte Magnetstruktur aufzeigen. Die Amplitude der Modulation liegt parallel [001] und weist Werte zwischen 6.5(1) μ_B (MnSb_2S_4) und 4.0(1) μ_B (MnBi_2Se_4) auf. Die hieraus bestimmten magnetischen Momente sind etwas kleiner als die aus magnetischen Messungen, zeigen aber eindeutig das Vorliegen von Mn^{2+} im high-spin-Zustand an. Auch bei der Magnetstruktur weicht MnBi_2Se_4 etwas von den drei anderen monoklinen Chalkogenometallaten ab, was möglicherweise auf die Mischbesetzung und den damit differierenden Mn-Anteil auf einzelnen Lagen zurückzuführen ist. Umfangreiche theoretische Berechnungen an den beiden Manganchalkogenoantimonaten bestätigen sowohl die halbleitenden Eigenschaften, als auch die Bevorzugung einer antiferromagnetischen Kopplung. Wichtig für die Halbleitung ist eine Spinpolarisierung der Mn-d-Elektronen.

Für die im zweiten Teil beschriebenen Kupfertelluride CuTe_2 und Cu_7Te_4 konnten einige in der Literatur beschriebene Probleme gelöst und neue Erkenntnisse hinzugefügt werden. Die Präparation einer phasenreinen Probe sowie eine Einkristallstrukturanalyse von Pyrit-analogenem CuTe_2 waren bis jetzt nicht bekannt. Durch Einsatz eines Multi-Anvil-Moduls in einer 1000 t Presse konnte bei 8 GPa und 973 K erstmals eine phasenreine Probe erhalten werden. Nach der Einkristallstrukturbestimmung kristallisiert CuTe_2 in

$Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit $a = 6.608(1) \text{ \AA}$ und $V = 288.54(8) \text{ \AA}^3$. Cu wird in dieser Verbindung von Te in Form idealer Oktaeder koordiniert. CuTe_2 ist ein metallischer Leiter mit Leitfähigkeiten von $1 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 5 K) bzw. $2.353 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ca. 325 K). Magnetische Suszeptibilitätsmessungen zeigen einen Pauli-Paramagneten mit $\chi_{mol}^P = 15.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die molare magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen. Durch theoretische Berechnungen wird die metallische Leitfähigkeit bestätigt und CuTe_2 als ein p-Leiter mit 3 Löchern im Valenzband beschrieben. Weiterhin zeigt sich, dass eine Pyrit-typische Beschreibung mit Cu^{2+} und Te_2^{2-} -Hanteln nicht sinnvoll ist. Kupfer nimmt eine Konfiguration zwischen $\text{Cu}^{2+} (d^9)$ und $\text{Cu}^+ (d^{10})$ ein.

Cu_7Te_4 , für das in der Literatur mit $P3m1$ (Nr. 156) lange Zeit die falsche Raumgruppe angegeben wurde, konnte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) mit $a = 8.3092(9) \text{ \AA}$, $c = 7.1868(8) \text{ \AA}$ und $V = 429.72(8) \text{ \AA}^3$ an einem verzwilligten Kristall verfeinert werden. Auch diese Kupfertellurid ist ein Metall mit Leitfähigkeiten von $4.695 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (325 K) bzw. $2.353 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (325 K) für eine bei 6 GPa komprimierte Probe. Die unter Standarddruck synthetisierte Probe ist mit $\chi_{mol}^P = 37.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die molare magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen ebenfalls ein Pauli-Paramagnet. Theoretische Berechnungen ergeben einen metallischen Leiter mit einem Loch im Valenzband. Die Überführung in eine halbleitende Verbindung durch Substitution eines Cu gegen Zn war nicht erfolgreich. Für beide Kupfertelluride gilt, dass eine Beschreibung nach einem rein ionischen Bild nicht sinnvoll ist, da jeweils eine Stabilisierung durch teilweisen Ladungstransfer vom Cu zum Te erfolgt.

8 Literaturverzeichnis

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Arbeiten bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht oder auf Tagungen in Form von Postern präsentiert:

- 1.) 8. DGK Tagung 2000 in Aachen, Vortrag und Posterbeitrag: D. Kurowski, A. Pfitzner, „ MnSb_2S_4 (*mC28*): Eine neue Modifikation vom HgBi_2S_4 -Typ“.
- 2.) 10. DGK Tagung 2002 in Kiel, Posterbeitrag: D. Kurowski, A. Pfitzner, „Hochdruckuntersuchungen an MnSb_2S_4 und MnSb_2Se_4 “.
- 3.) AGICHEM 2002 in München (LMU), Posterbeitrag: D. Kurowski, R. Weihrich, A. C. Stückl, A. Pfitzner, „High pressure synthesis, structure analysis, band structure calculations and conductivity measurements on MnSb_2S_4 and MnSb_2Se_4 “.
- 4.) S. F. Matar, R. Weihrich, D. Kurowski, A. Pfitzner, „Local spin density functional theory computations on the magnetic structures in MnSb_2S_4 “, *Solid State Sci.* (2003), in Vorbereitung.
- 5.) R. Weihrich, S. Matar, D. Kurowski, A. Pfitzner, „DFT calculations on the electronic structure of CuTe_2 and Cu_7Te_4 “, *Solid State Sci.* (2003), in Vorbereitung.
- 6.) Daniel Kurowski, Arno Pfitzner, Winfried Kockelmann, Manfred H. Möller, Rainer Pöttgen, „Antiferromagnetic Ordering in MnPn_2Q_4 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003), in Vorbereitung.
- 7.) Arno Pfitzner, Daniel Kurowski, Stefan Zimmerer, Hubert Huppertz, Rolf-Dieter Hoffmann, Rainer Pöttgen, „New results on CuTe_2 and Cu_7Te_4 “, *Z. Naturforsch.* **58b** (2003), in Vorbereitung.
- 8.) Daniel Kurowski, A. Claudia Stückl, Richard Weihrich und Arno Pfitzner, „Structural characterisation of MnSb_2Se_4 (*mC28*) and comparison with isotypic MnSb_2S_4 , and a high pressure phase transition of MnSb_2S_4 (*mC28*)“, *J. Solid State Chem.* (2003), in Vorbereitung.
- 9.) T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner, „ $\text{CuClSe}_{1.53}\text{Te}_{0.47}$ and $\text{CuClSe}_{0.56}\text{Te}_{1.44}$: Structural and vibrational spectroscopic investigations on copper(I) chalcogen chlorides“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002), 2809.
- 10.) R. Weihrich, A. C. Stückl, D. Kurowski, A. Pfitzner, H. Zimmermann, S. F. Matar

„X-ray and DFT investigations on the structural ordering of PtSnS, PtSnSe and PtSnTe“, *J. Solid State Chem.* (2003), in Vorbereitung.

- [Anderko 1954] K. Anderko, K. Schubert, „Untersuchungen im System Kupfer-Tellur“, *Z. Metallk.* **45** (1954), 371.
- [Bader 1990] R. F. W. Bader, „Atoms in Molecules – A Quantum Theory“, Oxford University Press, 1990.
- [Bader 1998] R. F. W. Bader, „1997 Polanyi Award Lecture. Why are there atoms in chemistry?“, *Can. J. Chem.* **76** (1998), 973.
- [Bahl 1975] M. K. Bahl, „X-ray K-absorption studies of copper selenides and tellurides“, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** (1975), 4107.
- [Baranova 1967] R. V. Baranova, „Electron-diffraction determination of the crystal structure of the hexagonal β^I phase in the Cu-Te system“, *Sov. Phys. - Crystallogr.* **12** (1967), 221.
- [Baranova 1969] R. V. Baranova, Z. G. Pinsker, „The question of disorder in the tetragonal phase $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ “, *Sov. Phys. - Crystallogr.* **14** (1969), 214.
- [Bensch 1997] W. Bensch, M. Schur, „Synthesis crystal structure of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Sb}_4\text{S}_7$, a novel thioantimonate(III) framework exhibiting an unprecedented architecture“, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34** (1997), 457.
- [Bente 1989] K. Bente, A. Edenharter, „Röntgenographische Strukturanalyse von MnSb_2S_4 und Strukturverfeinerung von Berthierit, FeSb_2S_4 “, *Z. Kristallogr.* **186** (1989), 31.
- [Berand 1996a] N. Berand, K.-J. Range, „Rietveld structure refinement of two high-pressure spinels: ZnIn_2S_4 -II and MnIn_2Se -II“, *J. Alloys Comp.* **241** (1996), 29.
- [Berand 1996b] N. Berand, H. Haeuseler, K.-J. Range, „Hochdruckreaktionen quaternärer Chalkogenide mit Schichtstruktur“, *Z. Naturforsch.* **51b** (1996), 785.
- [Bither 1966] T. A. Bither, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, R. B. Flippen, H. S. Young, „New transition metal dichalcogenides formed at high pressure“, *Solid State Commun.* **4** (1966), 533.

- [Bither 1968] T. A. Bither, R. J. Bouchard, W. H. Cloud, P. C. Donohue, W. J. Siemons, „Transition metal pyrite dichalcogenides. High pressure synthesis and correlation of properties“, *Inorg. Chem.* **7** (1968), 2208.
- [Blachnik 1983] R. Blachnik, M. Lasocka, U. Walbrecht, „The system copper-tellurium“, *J. Solid State Chem.* **48** (1983), 431.
- [Blaha 2001] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, „Wien2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties“, ISBN 3-9501031-1-2, 2001.
- [Bondi 1964] A. Bondi, „van der Waals volumes and radii“, *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 441.
- [Brauer 1981] G. Brauer, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, F. Enke Verlag, 3. Auflage, 3. Band, Stuttgart (1981), 1587.
- [Brandenburg 2001] K. Brandenburg, „DIAMOND: Informationssysteme für Kristallstrukturen“, Vers. 2.1e, Bonn 2001.
- [Brown 1995] P. J. Brown, „Magnetic form factors“, in: International Tables for Crystallography, Vol. **C**, edited by A. J. C. Wilson.
- [Burns 1970] R. G. Burns, D. J. Vaughan, „Interpretation of the reflectivity behaviour of ore minerals“, *Am. Mineral.* **55** (1970), 1576.
- [Dovesi 1999] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, M. Causá, H. M. Harrison, R. Orlando, E. Aprá, „Crystal 98, User's manual“, Turin and Daresbury, 1999.
- [Engelke 2001] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, „In Situ X-ray Diffraction Studies of the Crystallization of Layered Manganese Thioantimonates(III) under Hydrothermal Conditions“, *Chem. Mater.* **13** (2001), 1383.
- [Eyert 2000] V. Eyert, „Basic notations and applications of the augmented spherical wave method“, *Int. J. Quant. Chem.* **77** (2000), 1007.
- [Folmer 1980] J. C. W. Folmer, F. Jellinek, „The valence of copper in sulphides and selenides: an X-ray photoelectron spectroscopy study“, *J. Less-Common Metals* **76** (1980), 153.

- [Francis 1990] G. G. Francis, M. C. Payne, „Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations“, *J. Phys. : Condens. Matter.* **2** (1990), 4395.
- [Fujimori 1996] A. Fujimori, K. Mamiya, T. Mizokawa, T. Miyadai, T. Sekiguchi, H. Takahashi, M. Mōri, S. Suga, „Resonant photoemission study of pyrite-type NiS₂, CoS₂ and FeS₂“, *Phys. Rev.* **B54** (1996), 16329.
- [Goodenough 1971] J. B. Goodenough, „Conceptual phase diagram and its application to the spontaneous magnetism of several pyrites“, *J. Solid State Chem.* **3** (1971), 26.
- [Goodenough 1997] J. B. Goodenough, „Localized-itinerant electronic transitions in oxides and sulfides“, *J. Alloys Comp.* **262-263** (1997), 1.
- [Grothe 2003] M. Grothe, N. Korber, „As₁₂Se₄⁴⁻: ein neuartiges Selenoarsenatanion mit einem Polyarsenkäfig in der Verbindung [Co(NH₃)₆]₂As₁₂Se₄·12 NH₃“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003), 399.
- [GSAS 1994] A.C. Larson, R. B. Von Dreele, „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos, National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- [Hanko 1998] J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, „Polythioantimonate flux synthesis of the low-dimensional compounds A₂AuSbS₄ (A=Rb, Cs)“, *J. Alloys Comp.* **280** (1998), 71.
- [Häussermann 2003] U. Häussermann, „High-pressure structural trends of group 15 elements: simple packed structures versus complex host-guest arrangements“, *Chem. Eur. J.* **9** (2003), 1472.
- [Hedin 1971] L. Hedin, B. I. Lundqvist, „Explicit local exchange-correlation potentials“, *J. Phys.* **C4** (1971), 2064.
- [Hohenberg 1964] P. Hohenberg, W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas“, *Phys. Rev. B* **136** (1964), 864.
- [Huppertz 2001] H. Huppertz, „Multianvil high-pressure synthesis and crystal structure of β-YbBO₃“, *Z. Naturforsch.* **56b** (2001), 697.
- [ISIS] <http://www.isis.rl.ac.uk/>
- [Ito 1984] E. Ito, E. Takahashi, Y. Matsui, „The mineralogy and chemistry of the lower mantle: an implication of the ultrahigh-pressure phase rela-

- tions in the system MgO-FeO-SiO₂“, *Earth Planet. Sci. Lett.* **67** (1984), 238.
- [Jobic 1992] S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, „Anionic polymeric bonds in transition metal ditellurides“, *J. Solid State Chem.* **96** (1992), 169.
- [Kanatzidis 1995] M. G. Kanatzidis, A. Sutorik, „The application of polychalcogenide salts to the exploratory synthesis of solid state multinary chalcogenides at intermediate temperatures“, *Prog. Inorg. Chem.* **43** (1995), 151.
- [Kockelmann 1995] W. Kockelmann, „Bestimmung kommensurabler und inkommensurabler Magnetstrukturen aus Neutronenpulverdiffraktometrie an Verbindungen der Selten-Erd(R) Systeme RXO₄, RFe₅Al₇ und R(Co,Ni)C₂“, Dissertation, Universität Bonn, 1995.
- [Kockelmann 2000] W. Kockelmann, M. Weißer, H. Heinen, A. Kirfel, W. Schäfer, „Application spectrum and data quality of the time-of-flight neutron diffractometer ROTAX at ISIS“, *Mater. Sci. Forum* **321-324** (2000), 332.
- [Kockelmann 2003] W. Kockelmann, persönliche Mitteilung, 2003.
- [Kohn 1965] W. Kohn, L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects“, *Phys. Rev.* **A140** (1965), 1133.
- [Krebs 1969] H. Krebs, „Über die Ursachen der Supraleitung II“, *Z. Naturforsch.* **24a** (1969), 848.
- [Krenn 2002] H. Krenn, P. Granitzer, „Magnetische Halbleiter“, *Physik in unserer Zeit* **33** (2002), 218.
- [Kresse 1993] G. Kresse, J. Hafner, „*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals“, *Phys. Rev.* **B47** (1993), 558.
- [Kresse 1994] G. Kresse, J. Hafner, „*Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium“, *Phys. Rev.* **B49** (1994), 14251.
- [Kresse 1996] G. Kresse, J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set“, *Phys. Rev.* **B** **54** (1996), 11169.
- [Krill 1976] G. Krill, P. Panissod, M. F. Lapierre, F. Gautier, C. Robert, M. Nassr Eddine, „Magnetic properties and phase transitions of the metallic

- CuX₂ dichalcogenides (X=S, Se, Te) with pyrite structure“, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** (1976), 1521.
- [Kurowski 2000] D. Kurowski, „Ternäre Manganchalkogenide und Kupfer(I)-chalkogenhalogenide: Präparation, Strukturanalyse und Tellur-Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen“, Diplomarbeit, Universität Siegen, 2000.
- [Kurowski 2003] D. Kurowski, A. C. Stückl, R. Weihrich, A. Pfitzner, „Structural characterisation of MnSb₂Se₄ (*mC28*) and comparison with isotypic MnSb₂S₄, and a high pressure phase transition of MnSb₂S₄ (*mC28*)“, *J. Solid State Chem.* (2003), in Vorbereitung.
- [Lauer 1984] S. Lauer, A. X. Trautwein, F. E. Harris, „Electronic-structure calculations, photoelectron spectra, optical spectra, and Mössbauer parameters for the pyrites MS₂ (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn)“, *Phys. Rev.* **B29** (1984), 6774.
- [Lee 1993] S. Lee, E. Fischer, J. Czerniak, N. Nagasundaram, „Synthesis and structure of two phases with both extended and point defects: Mn_{1-x}Bi_{2+y}S₄ and Mn_{1-x}Bi_{2+y}Se₄“, *J. Alloys Comp.* **197** (1993), 1.
- [Lee 2000] C. J. Pickard, B. Winkler, R. K. Chen, M. C. Payne, M. H. Lee, J. S. Lin, J. A. White, V. Milman, D. Vanderbilt, „Structural properties of lanthanide and actinide compounds within the planewave pseudopotential approach“, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 5122.
- [Leitmess] Leitmess 2.5, Version 2.53, 1997, 98, Chr. Kranenberg.
- [Li 1999] B. Li, Y. Xie, J. X. Huang, H. L. Su, Y. T. Qian, „A solvothermal route to nanocrystalline Cu₇Te₄ at low temperature“, *J. Solid State Chem.* **146** (1999), 47.
- [Li 2000] B. Li, Y. Xie, J. Huang, Y. Liu, Y. Qian, „Sonochemical synthesis of nanocrystalline copper tellurides Cu₇Te₄ and Cu₄Te₃ at room temperature“, *Chem. Mater* **12** (2000), 2614.
- [Liebau 1983] F. Liebau, „Einteilung und Mechanismen von Phasenumwandlungen“, *Fortschr. Miner.* **61** (1983), 29.
- [Linseis 1991] „Datenauswertung für Windows“, Vers. 2.18, Selb, 1991-1993.

- [Llabres 1972] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, „Crystal structure of diphenyl ditelluride, $C_{12}H_{10}Te_2$ “, *Acta Crystallogr.* **B28** (1972), 2438.
- [Lueken 1999] H. Lueken, „Magnetochemie“, Teubner, Stuttgart, 1999.
- [Marcus 1970] S. M. Marcus, T. A. Bither, „Measurement of the de haas-van alphen effect in the pyrite-type copper dichalcogenides CuS_2 , $CuSe_2$ and $CuTe_2$ “, *Phys. Lett.* **32A** (1970), 363.
- [Matar 2002] S. F. Matar, „Magnetic properties of oxygen deficient manganite $Ca_4Mn_4O_{10}$ “, *Solid State Sci.* **4** (2002), 1265.
- [Matar 2003] S. F. Matar, R. Weihrich, D. Kurowski, A. Pfitzner, „Local spin density functional theory computations on the magnetic structures in $MnSb_2S_4$ “, *Solid State Sci.* (2003), in Vorbereitung.
- [Matsuura 2000] M. Matsuura, H. Hiraka, K. Yamada, Y. Endoh, „Magnetic phase diagram and metal-insulator transition of $NiS_{2-x}Se_x$ “, *J. Phys. Soc. Japan* **69** (2000), 1503.
- [Mumme 1980] W. G. Mumme, J. A. Watts, „ $HgBi_2S_4$: Crystal Structure and relationship with the pavonite homologous series“, *Acta Crystallogr.* **B36** (1980), 1300.
- [Nowotny 1946] H. Nowotny, „Zur Kristallstruktur von Cu_2Te “, *Z. Metallk.* **37** (1946), 40.
- [Opus 1996] Opus, „Programm zur Spektrenauswertung“, Vers. 2.2, Bruker Analytische Messtechnik, Karlsruhe 1996.
- [Payne 1992] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients“, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992), 1045.
- [Perdew 1981] J. P. Perdew, A. Zunger, „Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems“, *Phys. Rev.* **B23** (1981), 5048.
- [Pfitzner 2000] A. Pfitzner, D. Kurowski, „A new modification of $MnSb_2S_4$ crystallising in the $HgBi_2S_4$ structure type“, *Z. Kristallogr.* **215** (2000), 373.

- [Prandl 1978] W. Prandl, „The determination of magnetic structures“, in: Topics in Current Physics, Neutron Diffraction, edited by H. Dachs, Springer-Verlag, 1978, S. 113-149.
- [Range 1975] K.-J. Range, R. Leeb, „Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden(III)sulfide Ln_2S_3 (LN= Lu-Ho, Y) mit U_2S_3 -Struktur“, *Z. Naturforsch.* **30b** (1975), 889.
- [Range 1976] K.-J. Range, „Festkörperchemie bei hohen Drücken“, *Chemie in unserer Zeit* **6** (1976), 180.
- [Raybaud 1997a] P. Raybaud, G. Kresse, J. Hafner, H. Toulhoat, „*Ab initio* density functional studies of transition-metal sulphides: I. Crystal structure and cohesive properties“, *J. Phys: Condens. Matter* **9** (1997), 11085.
- [Raybaud 1997b] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, „*Ab initio* density functional studies of transition-metal sulphides: II. Electronic structure“, *J. Phys: Condens. Matter* **9** (1997), 11107.
- [ROTAX] <http://www.isis.rl.ac.uk/excitations/rotax/index.htm>.
- [Rubie 1999] D. C. Rubie, „Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments“, *Phase Trans.* **68** (1999), 431.
- [Schur 1999] M. Schur, „Darstellung von Übergangsmetall-Thioantimonaten unter besonderer Berücksichtigung des Mangans und deren Strukturierung mit Alkylaminen“, Dissertation, Frankfurt, 1999.
- [Schwarz 1992] U. Schwarz, „Zustandsgleichungen und Phasenumwandlungen von halbleitenden Verbindungen unter hohem Druck: Röntgenpulveruntersuchungen und optische Spektroskopie“, Dissertation, TH Darmstadt, 1992.
- [Schwarz 2002] M. Schwarz, A. Zerr, E. Kroke, G. Miehe, I.-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, P. T. Poe, R. Riedel, „Spinell-Sialone“, *Angew. Chem.* **114** (2002), 804.
- [Sears 1992] V. F. Sears, „Neutron scattering lengths and cross sections“, *Neutron News* **3** (1992), 29.
- [Shaked 1988] H. Shaked, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, „Low-temperature magnetic structure of MnO : A high-resolution neutron-diffraction study“, *Phys. Rev.* **B38** (1988), 11901.

- [Shannon 1976] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“, *Acta Crystallogr.* **A32** (1976), 751.
- [Shannon 1981] R. D. Shannon, „Bond distances in sulfides and a preliminary table of sulfide crystal radii“, *Struct. Bonding Cryst.* **2** (1981), 53.
- [Sheldrick 1995] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, „Isolierte kronenförmige Te_8 -Ringe in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ “, *Angew. Chem.* **107** (1995), 490.
- [Sheldrick 1997] Shelx 1997, „Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen“, Universität Göttingen, 1997.
- [Smet 2002] J. H. Smet, „Erste Schritte auf dem Weg zur Spin-Elektronik“, *MaxPlanck Forschung – Das Wissenschaftsmagazin der Max-Planck-Gesellschaft* Nr. 1 (2002), 14.
- [Stähler 2002] R. Stähler, „Solvothermale Synthese von Nickel- und Kobalt-Thioantimonaten(III/V) unter Verwendung multidentater organischer Amine als Strukturdirektoren“, Dissertation, Kiel, 2002.
- [Stoe 1999a] X-SHAPE, „Programm für die Optimierung der Kristallform zur numerischen Absorptionskorrektur“, Ver. 1.06, Stoe GmbH, Darmstadt 1999.
- [Stoe 1999b] X-RED, „Datenreduktionsprogramm“, Stoe Powder Diffraction Software, Ver. 1.19, Stoe GmbH Darmstadt, 1999.
- [Stoe 2000] Win-Xpow, Stoe Powder Diffraction Software, Vers. 1.08, Stoe GmbH Darmstadt, 2000.
- [Stöwe 2000] K. Stöwe, C. Napoli, S. Appel, „Die Kristallstrukturen von KNdTe_4 , RbPrTe_4 und RbNdTe_4 – Untersuchungen zur thermischen Stabilität von KNdTe_4 sowie Bemerkungen zu einigen anderen Vertretern der Zusammensetzung ALnTe_4 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{Ln}=\text{Seltenerd-Metall}$)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2000), 321.
- [Takahashi 2001] T. Takahashi, Y. Naitoh, T. Sato, T. Kamiyama, K. Yamada, H. Hiraka, Y. Endoh, M. Usuda, N. Hamada, „Para- to ferromagnetic phase transition of CoS_2 studied by high-resolution photoemission spectroscopy“, *Phys. Rev.* **B63** (2001), 094415/1.

- [Van Con 1965] K. Van Con, H. Rodot, „Domaine d’existence et propriétés des composés du système Cu-Te“, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260** (1965), 1908.
- [Vanderbilt 1990] D. Vanderbilt, „Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism“, *Phys. Rev.* **B 41** (1990), 7892.
- [Vértés 1979] A. Vértés, L. Korecz, K. Burger, „Studies in physical and theoretical chemistry 5: Mössbauer spectroscopy“, Elsevier Scientific Publishing Company (Amsterdam-Oxford-New York), 1979, 47.
- [Walker 1990] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, „Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments“, *Am. Mineral.* **75** (1990), 1020.
- [Walker 1991] D. Walker, „Lubrication, gasketing, and precision in multianvil experiments“, *Am. Mineral.* **76** (1991), 1092.
- [Weihrich 2001] R. Weihrich, „Shandit, Parkerit und verwandte Verbindungen: *Ab initio*-DFT-Rechnungen und experimentelle Untersuchungen zu Struktur, Stabilität und Eigenschaften“, Dissertation, Universität Regensburg, 2001.
- [Weihrich 2003] R. Weihrich, S. Matar, D. Kurowski, A. Pfitzner, „DFT calculations on the electronic structure of CuTe₂ and Cu₇Te₄“, *Solid State Sci.* (2003), in Vorbereitung.
- [West 1992] A. R. West, „Grundlagen der Festkörperchemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH (Weinheim, New York, Cambridge, Basel), ISBN 3-527-28103-7 (1992), 311.
- [Williams 1979] A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Gelatt Jr., „Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations“, *Phys. Rev. B* **19** (1979), 6094.
- [Willis 1994] B. T. M. Willis, „Crystallography with a pulsed neutron source“, *Z. Kristallogr.* **209** (1994), 385.
- [Yang 1999] J. Yang, S.-H. Yu, Z.-H. Han, Y. Qian, Y.-H. Zhang, „Synthesis and phase transformation of Ib-VIa nonstoichiometric nanocrystalline tellurides by a hydrothermal-reduction process“, *J. Solid State Chem.* **146** (1999), 387.

- [Young 1995] R. A. Young, „The Rietveld method“, IUCr Monographs on Crystallography **5**, Oxford Science Publications (1995), 22.
- [Zhang 1995a] X. Zhang, J. Li, B. Foran, S. Lee, H.-Y. Guo, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, „Distorted square nets of tellurium in the novel quaternary polytelluride $K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe_2$ “, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 10513.
- [Zhang 1995b] X. Zhang, J. L. Schindler, T. Hogan, J. Albritton-Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, „Die neuartigen Kupfer-Polytelluride $NaBa_6Cu_3Te_{14}$ und $(K_{0.60}Ba_{0.40})Ba_6Cu_{2.58}Te_{14}$: diskrete Cluster oder ausgedehnte Festkörper?“, *Angew. Chem.* **107** (1995), 117.
- [Zimmerer 1996] S. Zimmerer, „Zur Strukturchemie neuer Kupfer(I)-chalkogenhalogenide und binärer Kupfertelluride“, Dissertation, Universität Siegen, 1996.

9 Anhang

9.1 Definitionen

9.1.1 Definitionen zu Einkristallstrukturanalysen

Maßzahl für die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe R_{int} :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0|^2 - |\overline{F_0}|^2}{\sum |F_0|^2}$$

Gütefaktoren der least-squares-Verfeinerung R_I und wR_2 und $Goof$

$$R_I = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}}$$

n = Anzahl der Reflexe, p = Anzahl der Parameter

$$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0.01 \cdot u \cdot F_o^2)^2) \quad \text{mit } u = \text{Wichtungsfaktor}$$

U_{eq} : definiert als ein drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

U_{ij} : der anisotrope Temperaturfaktor besitzt folgende Form:

$$-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12} + \dots)$$

9.1.2 Definitionen zu Pulverstrukturanalysen [Young 1995]

$$R_p = \frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \quad wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{\sum w y_o^2}} \quad R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$

y_o, y_c : beobachtete und berechnete Einzelzählrate im Pulverdiffraktogramm

w : Gewichtung einer Zählrate $w = \frac{1}{y_o}$

I_o, I_c : beobachtete und berechnete Intensitäten (Fläche unter den Bragg-Peaks)

9.2 Daten zu Kap. 4, „Manganchalkogenometallate der 15. Gruppe“

9.2.1 vollständige Daten zur Einkristallstrukturanalyse von MnSb_2Se_4 (*mC28*) (*lst*-File)

```

TITL  A6356
CELL  0.71073 13.31940  4.00140 14.96680 90.00000 115.10000 90.00000
ZERR  4 0.00170 0.00030 0.00200 0.00000 0.01400 0.00000
LATT  7
SYMM  -X, Y, -Z
SFAC  MN SE SB
UNIT  4 16 8
V = 722.35  F(000) = 1052.0  Mu = 29.18 mm-1  Cell Wt = 2457.12  Rho = 5.648
EADP  MN2 SB3
PLAN  30
FMAP  2
L.S.  6
BOND
CONF
ACTA
FVAR  0.13604 0.08232 0.57542
WGHT  0.02060 0.00000

MN1  1 0.000000 0.000000 0.000000 10.226430 0.017910 0.020820 0.029270 0.000000 0.008790
0.000000
SE1  2 0.497168 0.000000 0.312634 10.500000 0.020620 0.016470 0.023670 0.000000 0.001000
0.000000
SE2  2 0.837645 0.000000 0.439000 10.500000 0.020060 0.017280 0.024100 0.000000 0.009430
0.000000
SE3  2 0.159706 0.000000 0.177261 10.500000 0.026110 0.016370 0.025540 0.000000 0.015450
0.000000
SE4  2 0.381615 0.000000 0.043516 10.500000 0.016260 0.014690 0.019090 0.000000 0.007300
0.000000
SB1  3 0.148017 0.000000 0.372654 10.455310 0.022830 0.016720 0.028010 0.000000 0.007330
0.000000
SB2  3 0.774437 0.000000 0.135634 10.500000 0.022190 0.022160 0.025680 0.000000 0.001020
0.000000
SB3  3 0.000000 0.500000 0.500000 30.250000 0.021840 0.018230 0.039830 0.000000 0.006650
0.000000
MN2  1 0.000000 0.500000 0.500000-30.250000 0.021840 0.018230 0.039830 0.000000 0.006650
0.000000
HKLF  4
Covalent radii and connectivity table for  A6356
MN  1.370
SE  1.170
SB  1.410

Mn1 - Se3 Se3_$10 Se4_$3 Se4_$13 Se4_$4 Se4_$12
Se1 - Sb1_$2 Sb1_$1 Mn2_$1 Sb3_$1
Se2 - Sb1_$8 Mn2_$15 Sb3_$15 Mn2_$14 Sb3_$14 Sb1_$1 Sb1_$2
Se3 - Mn1 Sb2_$4 Sb2_$3 Sb1
Se4 - Sb2_$11 Mn1_$2 Mn1_$1
Sb1 - Se1_$3 Se1_$4 Se2_$8 Se3 Se2_$4 Se2_$3
Sb2 - Se4_$11 Se3_$1 Se3_$2
Sb3 - Se1_$5 Se1_$4 Se2_$9 Se2_$6 Se2_$7 Se2_$8
Mn2 - Se1_$5 Se1_$4 Se2_$9 Se2_$6 Se2_$7 Se2_$8

Operators for generating equivalent atoms:
$1  x+1/2, y-1/2, z
$2  x+1/2, y+1/2, z
$3  x-1/2, y-1/2, z
$4  x-1/2, y+1/2, z
$5  -x+1/2, -y+1/2, -z+1
$6  x-1, y, z
$7  x-1, y+1, z
$8  -x+1, -y, -z+1
$9  -x+1, -y+1, -z+1
$10 -x, -y, -z
$11 -x+1, -y, -z
$12 -x+1/2, -y-1/2, -z
$13 -x+1/2, -y+1/2, -z
$14 x+1, y-1, z
$15 x+1, y, z

5044 Reflections read, of which 804 rejected

```

```
-16 =< h =< 16,      -4 =< k =< 4,      -18 =< l =< 18,      Max. 2-theta =   51.99
0 Systematic absence violations
Inconsistent equivalents etc.
h   k   l      Fo^2   Sigma(Fo^2)   N   Esd of mean(Fo^2)
7   1   5      2884.73   12.29   6      64.82
1 Inconsistent equivalents
```

```
805 Unique reflections, of which      0 suppressed
R(int) = 0.0497      R(sigma) = 0.0573      Friedel opposites merged
Maximum memory for data reduction = 1839 / 9271
Special position constraints for Mn1
x = 0.0000   y = 0.0000   z = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.25000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Se1
y = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Se2
y = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Se3
y = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Se4
y = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Sb1
y = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Sb2
y = 0.0000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Sb3
x = 0.0000   y = 0.5000   z = 0.5000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.25000
Input constraints retained (at least in part) for sof
Special position constraints for Mn2
x = 0.0000   y = 0.5000   z = 0.5000   U23 = 0   U12 = 0   sof = 0.25000
Input constraints retained (at least in part) for sof
```

**** Cell contents from UNIT instruction and atom list do not agree ****

Unit-cell contents from UNIT instruction and atom list resp.

```
MN      4.00      2.66
SE      16.00     16.00
SB       8.00      8.79
```

```
Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 1996 / 73374
wR2 = 0.0487 before cycle 1 for 805 data and 49 / 49 parameters
GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
Weight = 1/[sigma^2(Fo^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max ( Fo^2,0) + 2 * Fc^2) / 3
N      value      esd      shift/esd   parameter
1      0.13604     0.00030     0.012     OSF
2      0.08232     9.99999     0.000     FVAR 2
3      0.57535     0.00639    -0.010     FVAR 3
Mean shift/esd = 0.018 Maximum = -0.061 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for Sb1 Max. dU = 0.000 for Mn1
Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 1996 / 73374
wR2 = 0.0487 before cycle 2 for 805 data and 49 / 49 parameters
GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
Weight = 1/[sigma^2(Fo^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max ( Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3
N      value      esd      shift/esd   parameter
1      0.13604     0.00030     0.005     OSF
2      0.08232     9.99999     0.000     FVAR 2
3      0.57530     0.00639    -0.008     FVAR 3
Mean shift/esd = 0.007 Maximum = -0.021 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for Sb1 Max. dU = 0.000 for Mn1
Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 1996 / 73374
wR2 = 0.0487 before cycle 3 for 805 data and 49 / 49 parameters
GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
Weight = 1/[sigma^2(Fo^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max ( Fo^2,0) + 2 * Fc^2) / 3
N      value      esd      shift/esd   parameter
1      0.13604     0.00030     0.000     OSF
2      0.08232     9.99999     0.000     FVAR 2
3      0.57527     0.00639    -0.004     FVAR 3
Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.004 for FVAR 3
Max. shift = 0.000 A for Se3 Max. dU = 0.000 for Mn1
```

```
Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 1996 / 73374
wR2 = 0.0486 before cycle 4 for 805 data and 49 / 49 parameters
GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
```

Weight = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P]$ where $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.13604	0.00030	-0.001	OSF
2	0.08232	9.99999	0.000	FVAR 2
3	0.57526	0.00639	-0.002	FVAR 3

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.002 for FVAR 3
 Max. shift = 0.000 Å for Se1 Max. dU = 0.000 for Mn1
 Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 1996 / 73374
 wR2 = 0.0486 before cycle 5 for 805 data and 49 / 49 parameters
 GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
 Weight = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P]$ where $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.13604	0.00030	0.000	OSF
2	0.08232	9.99999	0.000	FVAR 2
3	0.57525	0.00639	-0.001	FVAR 3

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for FVAR 3
 Max. shift = 0.000 Å for Mn1 Max. dU = 0.000 for Sb3
 Least-squares cycle 6 Maximum vector length = 511 Memory required = 1996 / 73374
 wR2 = 0.0487 before cycle 6 for 805 data and 49 / 49 parameters
 GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
 Weight = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P]$ where $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.13604	0.00030	0.000	OSF
2	0.08232	9.99999	0.000	FVAR 2
3	0.57525	0.00639	0.000	FVAR 3

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for OSF
 Max. shift = 0.000 Å for Mn1 Max. dU = 0.000 for Sb2

Largest correlation matrix elements

0.611 U13 Se3 / U33 Se3	0.556 U13 Sb1 / U33 Sb1	0.522 U13 Se4 / U11 Se4
0.600 U13 Se2 / U33 Se2	0.555 U13 Mn1 / U11 Mn1	0.519 U33 Mn1 / sof Mn1
0.596 U13 Mn1 / U33 Mn1	0.553 U11 Sb3 / FVAR 3	0.518 U33 Sb1 / sof Sb1
0.577 U13 Se4 / U33 Se4	0.545 z Se3 / x Se3	0.517 U11 Sb1 / sof Sb1
0.571 U13 Se2 / U11 Se2	0.544 U13 Sb1 / U11 Sb1	0.507 U13 Sb3 / U11 Sb3
0.568 U13 Se3 / U11 Se3	0.533 U11 Mn1 / sof Mn1	0.562 U13 Sb3 / U33 Sb3
0.527 U33 Sb3 / FVAR 3		

A6356

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23
U13	U12	Ueq						
Mn1	0.00000	0.00000	0.00000	0.22667	0.01801	0.02089	0.02937	0.00000
0.00887	0.00000	0.02317	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00322	0.00158
0.00210	0.00200	0.00000	0.00129	0.00000	0.00117			
Se1	0.49717	0.00000	0.31264	0.50000	0.02065	0.01647	0.02369	0.00000
0.00103	0.00000	0.02316	0.00218	0.00009	0.00000	0.00009	0.00000	0.00057
0.00077	0.00066	0.00000	0.00049	0.00000	0.00030			
Se2	0.83764	0.00000	0.43900	0.50000	0.02006	0.01729	0.02412	0.00000
0.00944	0.00000	0.02047	0.00219	0.00009	0.00000	0.00009	0.00000	0.00056
0.00070	0.00062	0.00000	0.00049	0.00000	0.00028			
Se3	0.15970	0.00000	0.17726	0.50000	0.02611	0.01638	0.02555	0.00000
0.01546	0.00000	0.02112	0.00224	0.00009	0.00000	0.00009	0.00000	0.00063
0.00079	0.00069	0.00000	0.00052	0.00000	0.00030			
Se4	0.38162	0.00000	0.04352	0.50000	0.01629	0.01470	0.01909	0.00000
0.00732	0.00000	0.01675	0.00207	0.00009	0.00000	0.00008	0.00000	0.00050
0.00070	0.00062	0.00000	0.00047	0.00000	0.00027			
Sb1	0.14802	0.00000	0.37265	0.45541	0.02285	0.01672	0.02804	0.00000
0.00735	0.00000	0.02372	0.00172	0.00007	0.00000	0.00007	0.00242	0.00051
0.00063	0.00059	0.00000	0.00040	0.00000	0.00037			
Sb2	0.77444	0.00000	0.13563	0.50000	0.02218	0.02218	0.02568	0.00000
0.00102	0.00000	0.02650	0.00152	0.00007	0.00000	0.00006	0.00000	0.00041
0.00054	0.00047	0.00000	0.00035	0.00000	0.00024			
Sb3	0.00000	0.50000	0.50000	0.14381	0.02184	0.01823	0.03985	0.00000
0.00666	0.00000	0.02885	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00160	0.00090
0.00114	0.00117	0.00000	0.00073	0.00000	0.00069			
Mn2	0.00000	0.50000	0.50000	0.10619	0.02184	0.01823	0.03985	0.00000
0.00666	0.00000	0.02885	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00090
0.00114	0.00117	0.00000	0.00073	0.00000	0.00069			

Final Structure Factor Calculation for A6356
 Total number of l.s. parameters = 49 Maximum vector length = 511 Memory required = 1947 / 21973
 wR2 = 0.0486 before cycle 7 for 805 data and 0 / 49 parameters
 GooF = S = 0.821; Restrained GooF = 0.821 for 0 restraints
 Weight = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0206 * P)^2 + 0.00 * P]$ where $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$
 R1 = 0.0238 for 560 $F_o > 4\sigma(F_o)$ and 0.0444 for all 805 data
 wR2 = 0.0486, GooF = S = 0.821, Restrained GooF = 0.821 for all data
 Occupancy sum of asymmetric unit = 3.43 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0307	0.0209	0.0179	Mn1
0.0368	0.0165	0.0162	Se1

0.0243	0.0198	0.0173	Se2
0.0290	0.0180	0.0164	Se3
0.0193	0.0162	0.0147	Se4
0.0323	0.0221	0.0167	Sb1
0.0400	0.0222	0.0174	Sb2
0.0468	0.0215	0.0182	Sb3
0.0468	0.0215	0.0182	Mn2

Analysis of variance for reflections employed in refinement $K = \text{Mean}[F_o^2]/\text{Mean}[F_c^2]$ for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.019	0.036	0.053	0.073	0.094	0.116	0.142	0.185	0.257	1.000
Number in group	85.	77.	83.	78.	83.	79.	80.	79.	80.	81.	
GooF	0.450	0.471	0.478	0.510	0.662	0.635	0.790	0.878	0.846	1.697	
K	1.800	1.241	0.953	1.046	1.023	1.000	1.002	1.008	1.000	1.004	
Resolution(A)	0.81	0.84	0.88	0.92	0.97	1.04	1.12	1.25	1.45	1.85	inf

Number in group	81.	84.	78.	80.	80.	80.	81.	81.	79.	81.
GooF	0.629	0.781	0.734	0.643	0.617	0.552	0.700	0.676	0.958	1.493
K	0.975	1.025	1.032	1.010	1.023	1.012	0.989	0.987	0.973	1.027
R1	0.100	0.072	0.065	0.053	0.053	0.041	0.026	0.025	0.028	0.033

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0206 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo ²	Fc ²	Delta(F ²)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-2	0	5	236399.66	206719.72	6.35	0.638	2.99
-2	0	4	61765.50	54056.17	6.12	0.327	3.70
-3	1	4	76205.59	68136.95	6.09	0.367	2.59
-3	1	2	72407.25	65264.15	5.27	0.359	2.95
-3	1	1	258012.86	238903.61	4.47	0.686	2.96
-3	1	3	101438.84	94479.45	3.85	0.432	2.81
2	2	3	67916.73	72990.28	3.73	0.379	1.67
5	1	2	45920.64	48913.58	3.27	0.311	1.80
-16	0	11	5388.34	7427.19	3.24	0.121	0.82
-9	1	15	13339.07	15029.82	3.15	0.172	0.94
2	2	4	68228.63	72408.41	3.04	0.378	1.57
-9	1	16	12013.36	13763.62	3.03	0.165	0.89
-7	1	17	5616.91	7136.11	2.90	0.119	0.86
0	0	16	25488.96	21845.67	2.86	0.208	0.85
4	2	6	66883.26	70858.02	2.82	0.374	1.21
4	0	5	109081.95	115430.95	2.82	0.477	1.69
1	1	6	151506.30	158688.56	2.71	0.559	1.84
-1	1	3	25792.76	23439.52	2.64	0.215	3.12
-8	0	1	43421.32	47998.36	2.59	0.308	1.57
3	1	0	247770.08	236595.92	2.52	0.683	2.84
1	1	5	64383.66	67618.41	2.51	0.365	2.08
-6	0	6	53567.11	50970.43	2.48	0.317	1.97
-9	1	8	56905.65	59951.99	2.44	0.344	1.30
-10	0	10	4748.45	3529.96	2.39	0.083	1.18
-10	2	15	4668.91	5853.61	2.36	0.107	0.85
-11	1	5	82008.40	86544.59	2.34	0.413	1.16
-8	0	2	40537.23	44360.70	2.34	0.296	1.63
-8	2	2	26950.49	28273.88	2.21	0.236	1.26
-11	1	13	12761.03	11711.47	2.16	0.152	0.97
9	1	8	18191.62	16922.28	2.14	0.183	0.86
5	1	11	4819.32	3566.60	2.13	0.084	0.92
5	1	1	188233.30	196173.91	2.08	0.622	1.94
-15	1	7	7915.53	6922.73	2.06	0.117	0.87
-5	1	4	9544.56	8579.48	2.04	0.130	2.14
-9	1	13	3486.02	2681.84	2.02	0.073	1.04
1	1	15	5909.36	4832.73	2.02	0.098	0.85
-8	2	3	22467.28	23556.72	1.98	0.216	1.28
4	2	5	73145.26	76524.48	1.98	0.388	1.29
-16	0	9	2042.26	3369.10	1.96	0.082	0.83
-2	2	6	37497.59	39047.75	1.94	0.277	1.56
-8	2	15	4501.77	3472.75	1.93	0.083	0.88
-9	1	14	19994.46	18879.27	1.93	0.193	0.98
-8	2	6	43319.84	41734.00	1.91	0.287	1.25
-6	0	15	22788.28	24299.88	1.91	0.219	1.00
-12	0	2	4647.84	5712.18	1.90	0.106	1.06
-7	1	13	6930.74	6096.65	1.89	0.110	1.09
-11	3	6	11340.53	10271.36	1.88	0.142	0.90
0	0	6	52185.09	54614.89	1.87	0.328	2.26

4	0	13	16411.75	14675.25	1.84	0.170	0.88
2	0	3	136610.48	131670.53	1.84	0.510	3.05
Bond lengths and angles							
Mn1 -		Distance	Angles				
Se3	2.6029	(0.0013)					
Se3_\$10	2.6029	(0.0013)	180.00	(0.04)			
Se4_\$3	2.7901	(0.0007)	93.47	(0.03)	86.53	(0.03)	
Se4_\$13	2.7901	(0.0007)	86.53	(0.03)	93.47	(0.03)	180.00 (0.04)
Se4_\$4	2.7901	(0.0007)	93.47	(0.03)	86.53	(0.03)	91.63 (0.03) 88.37 (0.03)
Se4_\$12	2.7901	(0.0007)	86.53	(0.03)	93.47	(0.03)	88.37 (0.03) 91.63 (0.03) 180.00 (0.04)
Mn1 -		Distance	Angles				
Se1	2.7047	(0.0010)					
Sb1_\$2	2.7047	(0.0010)	95.41	(0.05)			
Sb1_\$1	2.7885	(0.0013)	88.56	(0.04)	88.56	(0.04)	
Mn2_\$1	2.7885	(0.0013)	88.56	(0.04)	88.56	(0.04)	0.00
Sb3_\$1	2.7885	(0.0013)	88.56	(0.04)	88.56	(0.04)	0.00
Se1 -		Distance	Angles				
Sb1_\$8	2.7435	(0.0015)					
Mn2_\$15	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)			
Sb3_\$15	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)	0.00		
Mn2_\$14	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)	91.23	(0.03)	91.23 (0.03)
Sb3_\$14	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)	91.23	(0.03)	91.23 (0.03) 0.00
Sb1_\$1	3.0398	(0.0011)	91.24	(0.04)	175.35	(0.03)	175.35 (0.03) 93.21 (0.02) 93.21 (0.02)
Sb1_\$2	3.0398	(0.0011)	91.24	(0.04)	93.21	(0.02)	93.21 (0.02) 175.35 (0.03) 175.35 (0.03)
Se2 -		Distance	Angles				
Sb1_\$8	2.7435	(0.0015)					
Mn2_\$15	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)			
Sb3_\$15	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)	0.00		
Mn2_\$14	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)	91.23	(0.03)	91.23 (0.03)
Sb3_\$14	2.7996	(0.0008)	87.56	(0.03)	91.23	(0.03)	91.23 (0.03) 0.00
Sb1_\$1	3.0398	(0.0011)	91.24	(0.04)	175.35	(0.03)	175.35 (0.03) 93.21 (0.02) 93.21 (0.02)
Sb1_\$2	3.0398	(0.0011)	91.24	(0.04)	93.21	(0.02)	93.21 (0.02) 175.35 (0.03) 175.35 (0.03)
Se3 -		Distance	Angles				
Mn1	2.6029	(0.0013)					
Sb2_\$4	2.7448	(0.0010)	93.53	(0.04)			
Sb2_\$3	2.7448	(0.0010)	93.53	(0.04)	93.59	(0.04)	
Sb1	2.9937	(0.0015)	129.57	(0.04)	119.10	(0.04)	119.10 (0.04)
Se4 -		Distance	Angles				
Sb2_\$11	2.6041	(0.0015)					
Mn1_\$2	2.7901	(0.0007)	92.46	(0.03)			
Mn1_\$1	2.7901	(0.0007)	92.46	(0.03)	91.63	(0.03)	
Se1 -		Distance	Angles				
Sb1_\$3	2.7047	(0.0010)					
Sb1_\$4	2.7047	(0.0010)	95.41	(0.05)			
Se2_\$8	2.7435	(0.0015)	93.40	(0.04)	93.40	(0.04)	
Se3	2.9937	(0.0015)	90.84	(0.04)	90.84	(0.04)	173.69 (0.05)
Se2_\$4	3.0398	(0.0011)	173.02	(0.03)	91.08	(0.03)	88.76 (0.04) 86.49 (0.04)
Se2_\$3	3.0398	(0.0011)	91.08	(0.03)	173.02	(0.03)	88.76 (0.04) 86.49 (0.04) 82.32 (0.04)
Sb1 -		Distance	Angles				
Se1_\$3	2.6041	(0.0015)					
Se1_\$4	2.7448	(0.0010)	87.46	(0.04)			
Se3_\$1	2.7448	(0.0010)	87.46	(0.04)	93.59	(0.04)	
Se3_\$2	2.7448	(0.0010)	87.46	(0.04)	93.59	(0.04)	
Sb2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Sb3 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.23 (0.03) 88.77 (0.03) 180.00
Mn2 -		Distance	Angles				
Se1_\$5	2.7884	(0.0013)					
Se1_\$4	2.7885	(0.0013)	180.00				
Se2_\$9	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	
Se2_\$6	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	180.00
Se2_\$7	2.7996	(0.0008)	90.40	(0.03)	89.60	(0.03)	88.77 (0.03) 91.23 (0.03)
Se2_\$8	2.7996	(0.0008)	89.60	(0.03)	90.40	(0.03)	91.

```

92.83 ( 0.03) Se4_$12 - Mn1 - Se3 - Sb2_$4
133.09 ( 0.04) Se3_$10 - Mn1 - Se3 - Sb2_$3
87.17 ( 0.03) Se4_$3 - Mn1 - Se3 - Sb2_$3
-92.83 ( 0.03) Se4_$13 - Mn1 - Se3 - Sb2_$3
179.01 ( 0.03) Se4_$4 - Mn1 - Se3 - Sb2_$3
-0.99 ( 0.03) Se4_$12 - Mn1 - Se3 - Sb2_$3
0.00 (99.99) Se3_$10 - Mn1 - Se3 - Sb1
-45.92 ( 0.02) Se4_$3 - Mn1 - Se3 - Sb1
134.08 ( 0.02) Se4_$13 - Mn1 - Se3 - Sb1
45.92 ( 0.02) Se4_$4 - Mn1 - Se3 - Sb1
-134.08 ( 0.02) Se4_$12 - Mn1 - Se3 - Sb1
47.71 ( 0.02) Mn1 - Se3 - Sb1 - Se1_$3
171.18 ( 0.04) Sb2_$4 - Se3 - Sb1 - Se1_$3
-75.75 ( 0.05) Sb2_$3 - Se3 - Sb1 - Se1_$3
-47.71 ( 0.02) Mn1 - Se3 - Sb1 - Se1_$4
75.75 ( 0.05) Sb2_$4 - Se3 - Sb1 - Se1_$4
-171.18 ( 0.04) Sb2_$3 - Se3 - Sb1 - Se1_$4
180.00 Mn1 - Se3 - Sb1 - Se2_$8
-56.53 ( 0.04) Sb2_$4 - Se3 - Sb1 - Se2_$8
56.53 ( 0.04) Sb2_$3 - Se3 - Sb1 - Se2_$8
-138.75 ( 0.02) Mn1 - Se3 - Sb1 - Se2_$4
-15.28 ( 0.04) Sb2_$4 - Se3 - Sb1 - Se2_$4
97.79 ( 0.04) Sb2_$3 - Se3 - Sb1 - Se2_$4
138.75 ( 0.02) Mn1 - Se3 - Sb1 - Se2_$3
-97.79 ( 0.04) Sb2_$4 - Se3 - Sb1 - Se2_$3
15.28 ( 0.04) Sb2_$3 - Se3 - Sb1 - Se2_$3
FMAP and GRID set by program
FMAP 2 2 9
GRID -4.167 -1 -2 4.167 1 2
R1 = 0.0432 for 805 unique reflections after merging for Fourier
Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc
Highest peak 1.27 at 0.1045 0.0000 0.1285 [ 0.79 A from SE3 ]
Deepest hole -1.05 at 0.1200 0.0000 0.4100 [ 0.79 A from SB1 ]
Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.22 e/A^3, Highest memory used = 2484 / 16122
Fourier peaks appended to .res file

```

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.1045	0.0000	0.1285	0.50000	0.05	1.27	0.79	SE3	1.83	MN1	2.99	SB2	3.33	SE4
Q2	1	0.1426	0.0000	0.3170	0.50000	0.05	1.16	0.81	SB1	2.20	SE3	2.77	SE1	3.17	SE2
Q3	1	0.4340	0.0000	0.2547	0.50000	0.05	1.02	0.92	SE1	2.91	SB2	2.93	SE4	3.31	SB1
Q4	1	0.7057	0.0000	0.0753	0.50000	0.05	1.00	0.98	SB2	1.66	SE4	2.74	SE3	3.19	MN1
Q5	1	0.0588	0.0000	0.0604	0.50000	0.05	0.92	0.91	MN1	1.69	SE3	2.85	SE4	3.02	SE4
Q6	1	0.8580	0.0000	0.1884	0.50000	0.05	0.92	1.06	SB2	2.82	SE1	3.06	SE4	3.26	SE3
Q7	1	0.8973	0.0000	0.5005	0.50000	0.05	0.89	0.93	SE2	2.22	SB1	2.43	SB3	2.43	MN2
Q8	1	0.2443	0.0000	0.2469	0.50000	0.05	0.88	1.17	SE3	2.69	SB1	2.74	SB2	3.08	SE1
Q9	1	-0.0617	0.5000	0.4390	0.50000	0.05	0.85	0.93	SB3	0.93	MN2	0.93	SB3	0.93	MN2
Q10	1	0.4643	0.0000	0.0861	0.50000	0.05	0.83	1.01	SE4	2.53	MN1	3.10	SE3	3.23	SE1
Q11	1	0.8198	0.1289	0.1197	1.00000	0.05	0.74	0.90	SB2	2.23	SE4	2.81	SE4	3.01	SE3
Q12	1	0.2359	0.0000	0.4388	0.50000	0.05	0.72	1.17	SB1	2.41	SE2	2.42	SE2	3.24	SB3
Q13	1	0.3000	0.0000	-0.0142	0.50000	0.05	0.72	1.06	SE4	1.66	SB2	3.02	SE4	3.13	SB2
Q14	1	0.5229	0.0000	0.4035	0.50000	0.05	0.72	1.25	SE1	1.60	SB3	1.60	MN2	1.60	SB3
Q15	1	0.7652	0.0000	0.3767	0.50000	0.05	0.65	1.02	SE2	2.52	SB1	3.28	SE1	3.37	SE3
Q16	1	0.8540	0.0000	0.3549	0.50000	0.05	0.60	1.37	SE2	2.99	SB3	2.99	MN2	2.99	SB3
Q17	1	0.4973	0.0000	0.2271	0.50000	0.05	0.60	1.28	SE1	2.52	SE4	3.01	SB1	3.26	SE3
Q18	1	0.1444	0.0000	0.4591	0.50000	0.05	0.59	1.32	SB1	1.44	SE2	3.00	SE1	3.01	SB3
Q19	1	0.4039	0.0000	0.2974	0.50000	0.05	0.58	1.16	SE1	2.75	SB3	2.75	MN2	2.75	SB3
Q20	1	0.8014	0.0000	0.1918	0.50000	0.05	0.58	0.76	SB2	2.69	SE3	3.17	SE1	3.33	SE4
Q21	1	0.3172	0.1154	0.0407	1.00000	0.05	0.57	0.96	SE4	2.32	SB2	2.44	SB2	2.85	SE4
Q22	1	0.2411	0.0000	0.4037	0.50000	0.05	0.56	1.12	SB1	2.32	SE2	2.96	SE2	3.09	SE3
Q23	1	0.1761	0.0000	0.2697	0.50000	0.05	0.55	1.31	SE3	1.73	SB1	3.23	SE2	3.38	SE1
Q24	1	0.9533	0.0000	0.4736	0.50000	0.05	0.54	1.40	SE2	2.08	SB3	2.08	MN2	2.08	SB3
Q25	1	0.7595	0.1308	0.4125	1.00000	0.05	0.54	1.08	SE2	2.00	SB1	2.96	SB1	3.21	SE1
Q26	1	0.0010	0.0000	0.2768	0.50000	0.05	0.52	1.87	SB1	2.08	SE1	2.86	SB2	3.06	SE3
Q27	1	0.0167	0.0000	0.0900	0.50000	0.05	0.49	1.27	MN1	1.80	SE3	2.58	SE4	3.48	SE4
Q28	1	0.5761	0.0000	0.3198	0.50000	0.05	0.49	1.01	SE1	2.21	SB1	3.17	SE2	3.26	SB3
Q29	1	0.8672	0.1749	0.4296	1.00000	0.05	0.48	0.84	SE2	2.09	SB3	2.09	MN2	2.09	SB3
Q30	1	-0.0123	0.0000	0.1458	0.50000	0.05	0.48	2.13	SE3	2.26	MN1	2.55	SE4	2.78	SB2

```

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)
12 22 0.56 15 25 0.77 6 20 0.78 5 27 0.85 4 13 0.88 13 21 0.88 3 19 0.89
21 21 0.92 1 5 0.94 7 18 0.98 2 23 0.98 7 24 0.99 11 11 1.03 25 25 1.05
27 30 1.06 1 27 1.06 6 11 1.07 3 17 1.09 8 23 1.10 24 24 1.16 7 29 1.19
24 29 1.26 16 29 1.27 11 20 1.31 17 28 1.34 15 16 1.35 25 29 1.36 12 18 1.38
29 29 1.40 2 22 1.40 15 29 1.43 9 14 1.44 4 11 1.47 22 25 1.49 11 21 1.55
9 29 1.58 12 25 1.59 4 20 1.67 14 28 1.68 1 30 1.68 4 21 1.69 14 19 1.70
16 24 1.71 2 12 1.72 2 26 1.72 3 28 1.72 11 13 1.78 6 26 1.80 18 22 1.80
22 23 1.82 25 29 1.82 5 5 1.82 7 25 1.82 10 21 1.84 7 24 1.86 9 9 1.87

```

18	29	1.87	18	25	1.88	16	25	1.88	5	30	1.89	26	30	1.89	1	23	1.91	8	19	1.93
7	15	1.94	17	19	1.94	1	8	1.95	18	24	1.95	10	17	1.96	9	19	1.97	21	21	2.00
7	16	2.00	4	6	2.02	22	29	2.03	3	14	2.03	2	8	2.03	5	27	2.04	9	24	2.05
10	13	2.06	6	30	2.08	15	22	2.09	13	21	2.11	10	27	2.11	2	18	2.12	17	26	2.13
3	26	2.16	10	30	2.16	11	30	2.16	19	28	2.17	2	25	2.18	9	14	2.19	2	28	2.20
26	28	2.21	12	29	2.23	15	18	2.23	16	20	2.23	12	25	2.26	11	21	2.27	3	6	2.27
15	28	2.29	25	28	2.30	15	24	2.30	12	15	2.31	12	23	2.31	7	12	2.31	17	30	2.32
24	29	2.32	11	21	2.32	4	21	2.34	7	9	2.36	8	22	2.36	9	16	2.38	23	26	2.38
16	19	2.38	24	25	2.40	23	30	2.41	8	20	2.41	20	26	2.41	11	13	2.42	13	20	2.42
7	14	2.43	18	25	2.43	23	25	2.44	3	11	2.45	9	22	2.45	19	26	2.47	5	10	2.48
3	8	2.48	14	18	2.48	6	19	2.49	9	24	2.49	2	15	2.50	14	17	2.51	4	10	2.51
6	16	2.52	11	21	2.52	2	30	2.52	15	23	2.52	13	13	2.54	27	27	2.54	6	21	2.56
19	20	2.56	6	13	2.56	3	20	2.57	19	29	2.58	18	26	2.58	8	16	2.60	14	24	2.61
11	26	2.61	12	18	2.61	14	29	2.61	21	21	2.61	6	17	2.62	1	10	2.62	23	27	2.63
12	12	2.63	21	30	2.64	14	29	2.64	10	11	2.64	14	24	2.64	18	24	2.64	1	2	2.65
16	26	2.67	11	17	2.67	23	28	2.68	14	26	2.68	9	25	2.69	9	12	2.69	2	17	2.71
1	4	2.71	8	15	2.72	3	10	2.72	3	9	2.73	1	5	2.74	4	5	2.74	7	7	2.74
18	28	2.75	16	24	2.75	12	15	2.77	7	22	2.77	16	18	2.77	16	22	2.78	7	12	2.79
22	25	2.80	7	22	2.81	18	22	2.81	7	9	2.82	20	21	2.82	8	25	2.82	9	29	2.82
11	19	2.83	5	8	2.84	8	29	2.84	22	28	2.84	17	21	2.84	20	30	2.84	5	23	2.85
3	30	2.86	6	8	2.86	14	16	2.86	5	30	2.88	19	23	2.88	21	27	2.88	11	27	2.89
5	10	2.89	26	27	2.89	9	15	2.89	25	25	2.90	8	11	2.91	12	28	2.91	8	12	2.92
12	29	2.92	7	29	2.94	8	9	2.94	8	27	2.94	3	21	2.94	16	23	2.95	22	26	2.95
17	27	2.95	23	29	2.95	3	16	2.96	17	23	2.97	4	13	2.97	1	27	2.97	9	18	2.99
2	7	3.00																		

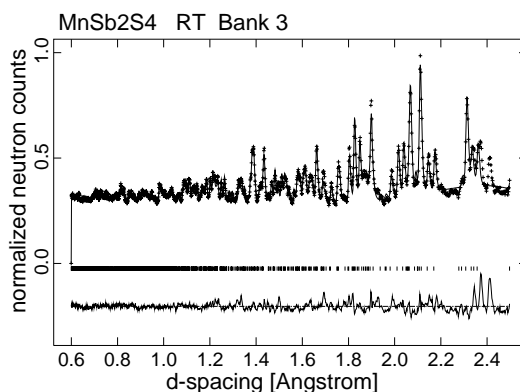
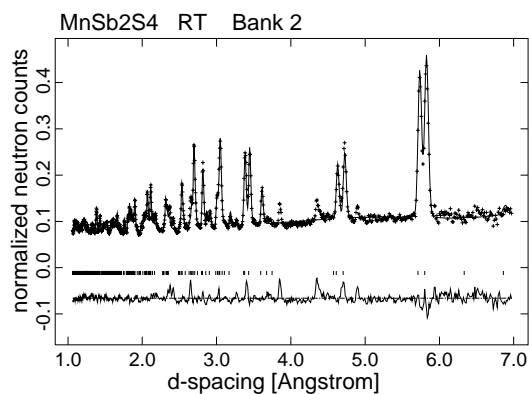
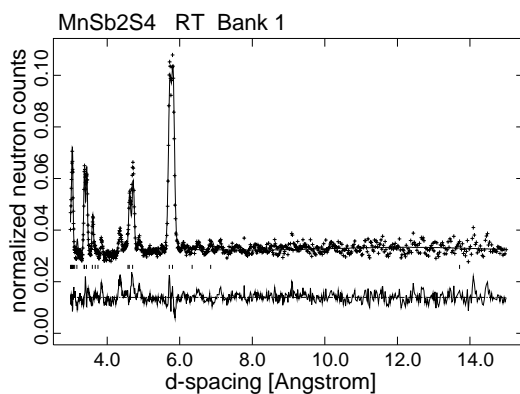
9.2.2 GSAS Diagrammfits der Raumtemperaturverfeinerungen von MnPn_2Q_4 mit $\text{Pn}=\text{Sb, Bi}$ und $\text{Q}=\text{S, Se}$

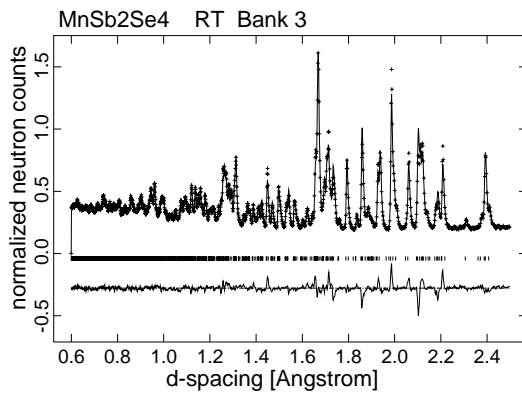
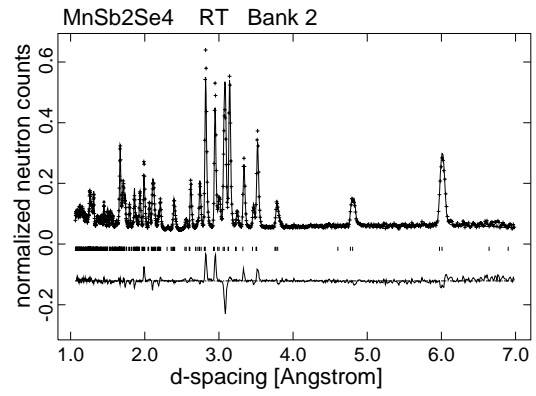
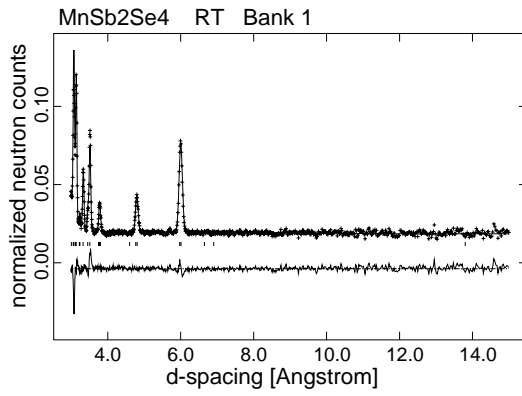
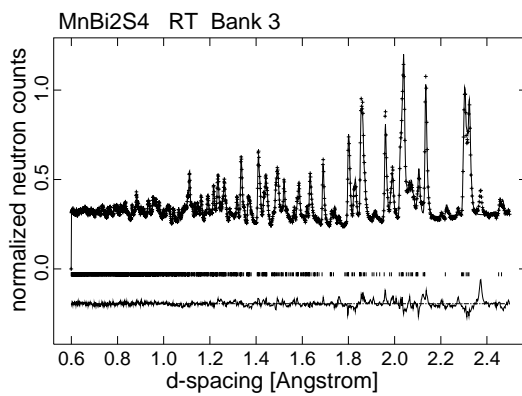
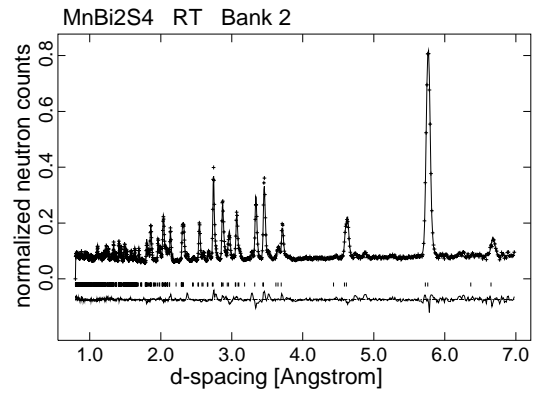
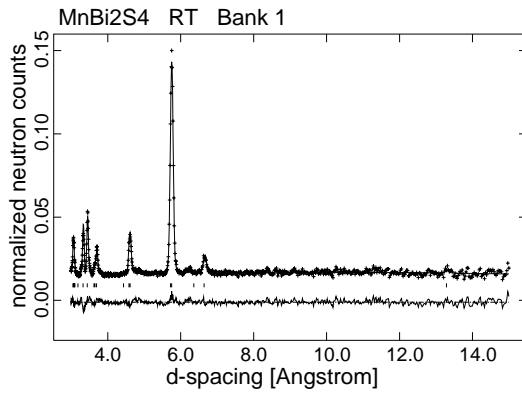
Die unterschiedlichen, als Bänke bezeichneten Detektoren sind feststehend und decken jeweils unterschiedliche 2θ -Bereiche und damit folgende d -Wert-Bereiche ab.

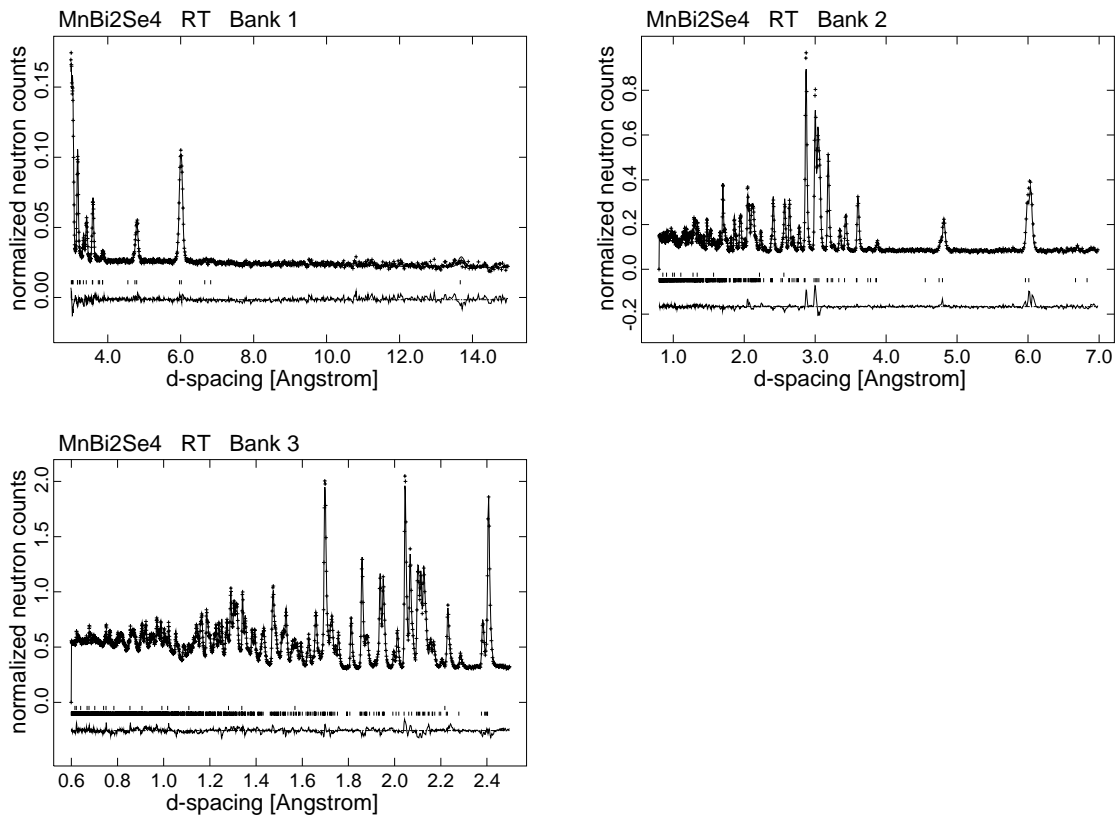
Bank 1: 1.5-20 Å, Bank 2: 0.6-7 Å, Bank 3: 0.3-3 Å

Es werden, aufgrund der sehr großen Ähnlichkeit nur die Diagrammfits des Modells 3 (s. Kap 4.6) wiedergegeben.

9.2.2.1 MnSb_2S_4



9.2.2.2 MnSb_2Se_4 9.2.2.3 MnBi_2S_4 

9.2.2.4 MnBi₂Se₄9.2.3 GSAS Ergebnisfiles der Raumtemperaturverfeinerungen von MnPn₂Q₄ mit Pn=Sb,Bi und Q=S,Se

Es sind die Ergebnisfiles der Strukturverfeinerungen MnPn₂Q₄ mit Pn=Sb,Bi und Q=S,Se angegeben. Dabei werden nacheinander für jede Verbindung alle 3 gerechneten Modelle aufgeführt (s. Kap. 4.6). Die Parameter der Modelle werden wie folgt aufgesplittet:

Modell 1	Modell 2/Modell 3
Gesamt: 56 Parameter	Gesamt: 60 Parameter
<p>Aufgesplittet in:</p> <p>19 Strukturparameter</p> <ul style="list-style-type: none"> - 12 Positionsparameter - 4 Gitterparameter - 3 Temperaturfaktoren <p>37 "overall" Parameter:</p> <ul style="list-style-type: none"> - je 8 Untergrundparameter pro Bank = 24 - je 3 Skalenfaktoren pro Bank = 3 - 2 Nullpunktverschiebungsparameter für Bank 1+2 - insgesamt 7 Profilparameter für alle drei Bänke - 1 Absorptionsparameter 	<p>Aufgesplittet in:</p> <p>23 Strukturparameter</p> <ul style="list-style-type: none"> - 12 Positionsparameter - 4 Gitterparameter - 3 Temperaturfaktoren - 4 Besetzungsparameter <p>37 "overall" Parameter:</p> <ul style="list-style-type: none"> - je 8 Untergrundparameter pro Bank = 24 - je 3 Skalenfaktoren pro Bank = 3 - 2 Nullpunktverschiebungsparameter für Bank 1+2 - insgesamt 7 Profilparameter für alle drei Bänke - 1 Absorptionsparameter

9.2.3.1 MnSb₂S₄

Modell 1:

MnSb₂S₄ RT (298K) Modell 1

Powder data statistics					Fitted			
		Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R Bragg	
Hstgm	1	PNT	1	1293	3073.3	0.0697	0.0579	0.0874
Hstgm	2	PNT	2	941	6538.0	0.0634	0.0587	0.0757
Hstgm	3	PNT	3	1427	7773.8	0.0377	0.0393	0.0672
Powder totals			3661	17385.	0.0474	0.0469		

Lattice constants are

a = 12.7209(7) b = 3.79359(20) c = 15.0432(8)

Alpha = 90 Beta = 113.829(4) Gamma = 90

Cell volume = 664.07(6)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	4.92(24)	2/M(010)	2	MN	1	1.0000
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	4.92(24)	2/M(010)	2	MN	2	1.0000
Sb3	0.35675(35)	0.000000	0.12983(28)	1.93(11)	M(010)	4	SB	3	1.0000
Sb4	0.23320(31)	0.000000	0.37155(26)	1.93(11)	M(010)	4	SB	4	1.0000
S5	0.3464(6)	0.000000	0.9658(5)	1.28(12)	M(010)	4	S	5	1.0000
S6	0.0055(5)	0.000000	0.1691(5)	1.28(12)	M(010)	4	S	6	1.0000
S7	0.3841(6)	0.000000	0.5396(5)	1.28(12)	M(010)	4	S	7	1.0000
S8	0.8380(6)	0.000000	0.3286(5)	1.28(12)	M(010)	4	S	8	1.0000

Modell 2:

MnSb₂S₄ RT Modell 2

Powder data statistics					Fitted			
		Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R Bragg	
Hstgm	1	PNT	1	1293	2921.4	0.0680	0.0573	0.0849
Hstgm	2	PNT	2	941	6479.6	0.0631	0.0561	0.0774
Hstgm	3	PNT	3	1427	7635.1	0.0373	0.0390	0.0647
Powder totals			3661	17036.	0.0469	0.0459		

Lattice constants are

a = 12.7210(7) b = 3.79355(20) c = 15.0430(8)

Alpha = 90 Beta = 113.829(4) Gamma = 90

Cell volume = 664.06(6)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	2.82(33)	2/M(010)	2	MN	1	0.812(22)
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	2.82(33)	2/M(010)	2	MN	2	0.836(23)
Sb3	0.35670(35)	0.000000	0.13019(28)	1.64(12)	M(010)	4	SB	3	0.952(16)
Sb4	0.23313(31)	0.000000	0.37177(26)	1.64(12)	M(010)	4	SB	4	0.965(14)
S5	0.3457(6)	0.000000	0.9652(5)	1.35(14)	M(010)	4	S	5	1.0000
S6	0.0055(5)	0.000000	0.1695(5)	1.35(14)	M(010)	4	S	6	1.0000
S7	0.3835(6)	0.000000	0.5397(5)	1.35(14)	M(010)	4	S	7	1.0000
S8	0.8384(6)	0.000000	0.3286(5)	1.35(14)	M(010)	4	S	8	1.0000

Daraus folgt für die Besetzungen:

Lage 1:	2x	92.5 % Mn	7.5 % Sb	Fehler 2 %
Lage 2:	2x	93.4 % Mn	6.6 % Sb	Fehler 2 %
Lage 3:	4x	2.9 % Mn	97.1 % Sb	Fehler 2 %
Lage 4:	4x	2.1 % Mn	97.9 % Sb	Fehler 1 %

Modell 3:

MnSb₂S₄ RT Modell 3

Powder data statistics					Fitted			
		Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R Bragg	
Hstgm	1	PNT	1	1293	2937.6	0.0682	0.0573	0.0856
Hstgm	2	PNT	2	941	6479.4	0.0631	0.0558	0.0752
Hstgm	3	PNT	3	1427	7619.1	0.0373	0.0389	0.0655
Powder totals			3661	17036.	0.0469	0.0458		

Space group C 2/m

The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 8
 The unique axis is b
 The symmetry of the point 0,0,0 contains 1bar

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) -X Y -Z

Lattice constants are

a = 12.7211(6) b = 3.79354(18) c = 15.0431(8)

Alpha = 90 Beta = 113.829(4) Gamma = 90

Cell volume = 664.06(6)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	2.99(25)	2/M(010)	2	MN	1	0.925
Sb1	0.000000	0.000000	0.000000	2.99(25)	2/M(010)	2	SB	10	0.075
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	2.99(25)	2/M(010)	2	MN	2	0.9205
Sb2	0.000000	0.000000	0.500000	2.99(25)	2/M(010)	2	SB	13	0.0625
Sb3	0.35671(35)	0.000000	0.13019(28)	1.59(8)	M(010)	4	SB	3	0.963
Mn3	0.35671(35)	0.000000	0.13019(28)	1.59(8)	M(010)	4	MN	16	0.039
Sb4	0.23312(31)	0.000000	0.37178(26)	1.59(8)	M(010)	4	SB	4	0.9707
Mn4	0.23312(31)	0.000000	0.37178(26)	1.59(8)	M(010)	4	MN	19	0.0293
S5	0.3457(6)	0.000000	0.9653(5)	1.45(10)	M(010)	4	S	5	1.0000
S6	0.0055(5)	0.000000	0.1694(5)	1.45(10)	M(010)	4	S	6	1.0000
S7	0.3834(6)	0.000000	0.5396(5)	1.45(10)	M(010)	4	S	7	1.0000
S8	0.8385(6)	0.000000	0.3287(5)	1.45(10)	M(010)	4	S	8	1.0000

Daraus folgt für die Besetzungen:

Lage 1: 2x 92.5 % Mn 7.5 % Sb Fehler 1.0 %

Lage 2: 2x 93.8 % Mn 6.2 % Sb Fehler 0.8 %

Lage 3: 4x 3.9 % Mn 96.1 % Sb Fehler 0.4 %

Lage 4: 4x 2.9 % Mn 97.1 % Sb Fehler 0.5 %

9.2.3.2 MnSb₂Se₄

Modell 1:

MnSb₂Se₄ RT Modell 1

Powder data statistics					Fitted		
	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R	Bragg
Hstgm 1 PNT	1	1293	2967.1	0.0783	0.0685	0.0430	
Hstgm 2 PNT	2	941	8993.0	0.0743	0.0678	0.0363	
Hstgm 3 PNT	3	1427	11563.	0.0440	0.0424	0.0354	
Powder totals		3661	23523.	0.0540	0.0509		

Space group C 2/m

The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 8

The unique axis is b

The symmetry of the point 0,0,0 contains 1bar

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) -X Y -Z

Lattice constants are

a = 13.3275(4) b = 3.96952(11) c = 15.3243(4)

Alpha = 90 Beta = 115.3613(23) Gamma = 90

Cell volume = 732.58(4)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	4.60(20)	2/M(010)	2	MN	1	1.0000
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	4.60(20)	2/M(010)	2	MN	2	1.0000
Sb3	0.35882(36)	0.000000	0.13150(32)	2.09(8)	M(010)	4	SB	3	1.0000
Sb4	0.23387(33)	0.000000	0.37541(34)	2.09(8)	M(010)	4	SB	4	1.0000
Se5	0.33985(24)	0.000000	0.95656(21)	1.59(6)	M(010)	4	SE	5	1.0000
Se6	0.01367(23)	0.000000	0.17614(20)	1.59(6)	M(010)	4	SE	6	1.0000
Se7	0.39310(25)	0.000000	0.55135(20)	1.59(6)	M(010)	4	SE	7	1.0000
Se8	0.83013(24)	0.000000	0.31812(22)	1.59(6)	M(010)	4	SE	8	1.0000

Modell 2:

MnSb2Se4 RT Mmodell 2

Powder data statistics

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	Fitted wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1293	2906.4	0.0775	0.0687
Hstgm 2	PNT	2	941	8457.8	0.0721	0.0674
Hstgm 3	PNT	3	1427	11405.	0.0437	0.0420
Powder totals		3661	22769.		0.0531	0.0505

Space group C 2/m

The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 8

The unique axis is b

The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) -X Y -Z

Lattice constants are

a = 13.3277(4) b = 3.96950(10) c = 15.3242(4)

Alpha = 90 Beta = 115.3603(22) Gamma = 90

Cell volume = 732.59(4)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	2.48(26)	2/M(010)	2	MN	1	0.862(22)
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	2.48(26)	2/M(010)	2	MN	2	0.805(22)
Sb3	0.35872(35)	0.000000	0.13158(30)	2.19(11)	M(010)	4	SB	3	1.058(11)
Sb4	0.23401(33)	0.000000	0.37598(34)	2.19(11)	M(010)	4	SB	4	0.985(11)
Se5	0.33952(24)	0.000000	0.95616(22)	1.47(5)	M(010)	4	SE	5	1.0000
Se6	0.01355(23)	0.000000	0.17622(20)	1.47(5)	M(010)	4	SE	6	1.0000
Se7	0.39294(24)	0.000000	0.55116(20)	1.47(5)	M(010)	4	SE	7	1.0000
Se8	0.83021(24)	0.000000	0.31800(22)	1.47(5)	M(010)	4	SE	8	1.0000

Daraus folgt für die Besetzungen:

Lage 1: 2x 94.5 % Mn 5.5 % Sb

Lage 2: 2x 92.2 % Mn 7.8 % Sb

Lage 3: 4x -3.5 % Mn 103.5 % Sb

Lage 4: 4x 0.9 % Mn 99.1 % Sb

Modell 3:

MnSb2Se4 RT Modell 3

Powder data statistics

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	Fitted wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1293	2882.4	0.0772	0.0679
Hstgm 2	PNT	2	941	8758.7	0.0734	0.0657
Hstgm 3	PNT	3	1427	11467.	0.0438	0.0424
Powder totals		3661	23108.		0.0535	0.0502

Space group C 2/m

The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 8

The unique axis is b

The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) -X Y -Z

Lattice constants are

a = 13.3274(4) b = 3.96949(11) c = 15.3242(4)

Alpha = 90 Beta = 115.3605(23) Gamma = 90

Cell volume = 732.57(4)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	3.27(26)	2/M(010)	2	MN	1	0.9743
Sb1	0.000000	0.000000	0.000000	3.27(26)	2/M(010)	2	SB	10	0.0257
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	3.27(26)	2/M(010)	2	MN	2	1.071
Sb2	0.000000	0.000000	0.500000	3.27(26)	2/M(010)	2	SB	13	0.053
Sb3	0.35870(35)	0.000000	0.13150(31)	1.75(10)	M(010)	4	SB	3	1.000
Mn3	0.35870(35)	0.000000	0.13150(31)	1.75(10)	M(010)	4	MN	16	0.000
Sb4	0.23366(33)	0.000000	0.37558(35)	1.75(10)	M(010)	4	SB	4	0.9596
Mn4	0.23366(33)	0.000000	0.37558(35)	1.75(10)	M(010)	4	MN	19	0.0404
Se5	0.33942(24)	0.000000	0.95613(23)	1.54(6)	M(010)	4	SE	5	1.0000

Se6	0.01362 (23)	0.000000	0.17620 (20)	1.54 (6)	M(010)	4	SE	6	1.0000
Se7	0.39308 (25)	0.000000	0.55120 (20)	1.54 (6)	M(010)	4	SE	7	1.0000
Se8	0.83024 (24)	0.000000	0.31812 (22)	1.54 (6)	M(010)	4	SE	8	1.0000

Daraus folgt für die Besetzungen:

Lage 1:	2x	97.4 % Mn	2.6 % Sb	Fehler 1.0 %
Lage 2:	2x	94.7 % Mn	5.3 % Sb	Fehler 1.0 %
Lage 3:	4x	0.0 % Mn	100.0 % Sb	Fehler 0.5 %
Lage 4:	4x	4.0 % Mn	96.0 % Sb	Fehler 0.5 %

9.2.3.3 MnBi₂S₄

Modell 1:

MnBi₂S₄ RT Modell 1

Powder data statistics

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	Fitted wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1103	1455.7	0.0668	0.0709
Hstgm 2	PNT	2	1084	5147.6	0.0570	0.0498
Hstgm 3	PNT	3	1427	5755.9	0.0323	0.0326
Powder totals		3614	12359.	0.0408	0.0398	

Space group C 2/m
The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m
Multiplicity of a general site is 8
The unique axis is b
The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar
The equivalent positions are:
(1) X Y Z (2) -X Y -Z
Lattice constants are
a = 12.7636(4) b = 3.91614(11) c = 14.7482(5)
Alpha = 90 Beta = 115.2640(24) Gamma = 90
Cell volume = 666.66(4)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	4.13 (16)	2/M(010)	2	MN	1	1.0000
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	4.13 (16)	2/M(010)	2	MN	2	1.0000
Bi3	0.35446 (21)	0.000000	0.13941 (18)	1.85 (6)	M(010)	4	BI	3	1.0000
Bi4	0.22177 (21)	0.000000	0.36978 (18)	1.85 (6)	M(010)	4	BI	4	1.0000
S5	0.6569 (5)	0.000000	0.0413 (5)	1.35 (8)	M(010)	4	S	5	1.0000
S6	0.0117 (5)	0.000000	0.1733 (4)	1.35 (8)	M(010)	4	S	6	1.0000
S7	0.6061 (5)	0.000000	0.4470 (4)	1.35 (8)	M(010)	4	S	7	1.0000
S8	0.8325 (5)	0.000000	0.3210 (5)	1.35 (8)	M(010)	4	S	8	1.0000

Modell 2:

MnBi₂S₄ RT Modell 2

Powder data statistics

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	Fitted wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1103	1447.6	0.0667	0.0707
Hstgm 2	PNT	2	1084	4624.9	0.0540	0.0479
Hstgm 3	PNT	3	1427	5396.0	0.0313	0.0324
Powder totals		3614	11468.	0.0393	0.0391	

Space group C 2/m
The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m
Multiplicity of a general site is 8
The unique axis is b
The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar
The equivalent positions are:
(1) X Y Z (2) -X Y -Z
Lattice constants are
a = 12.7637(4) b = 3.91607(10) c = 14.7481(4)
Alpha = 90 Beta = 115.2635(23) Gamma = 90
Cell volume = 666.652(35)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	1.84 (21)	2/M(010)	2	MN	1	0.866 (18)
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	1.84 (21)	2/M(010)	2	MN	2	0.708 (17)
Bi3	0.35411 (20)	0.000000	0.13920 (18)	1.60 (6)	M(010)	4	BI	3	0.956 (11)
Bi4	0.22170 (19)	0.000000	0.36993 (17)	1.60 (6)	M(010)	4	BI	4	0.976 (11)
S5	0.6578 (5)	0.000000	0.0413 (5)	1.48 (11)	M(010)	4	S	5	1.0000
S6	0.0115 (5)	0.000000	0.1732 (4)	1.48 (11)	M(010)	4	S	6	1.0000
S7	0.6064 (5)	0.000000	0.4472 (4)	1.48 (11)	M(010)	4	S	7	1.0000

S8 0.8328(5) 0.000000 0.3211(5) 1.48(11) M(010) 4 S 8 1.0000

Lage 1: 2x 95.9 % Mn 4.1 % Bi
 Lage 2: 2x 91.0 % Mn 9.0 % Bi
 Lage 3: 4x 3.1 % Mn 96.9 % Bi
 Lage 4: 4x 1.7 % Mn 98.3 % Bi

Modell 3:

MnBi2S4 RT Modell 3

Powder data statistics Fitted

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1103	1430.8	0.0663	0.0703
Hstgm 2	PNT	2	1084	4646.8	0.0542	0.0477
Hstgm 3	PNT	3	1427	5491.3	0.0315	0.0323
Powder totals		3614	11569.		0.0395	0.0390

Space group C 2/m
 The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m
 Multiplicity of a general site is 8
 The unique axis is b
 The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar
 The equivalent positions are:
 (1) X Y Z (2) -X Y -Z
 Lattice constants are
 a = 12.7639(4) b = 3.91606(11) c = 14.7481(5)
 Alpha = 90 Beta = 115.2627(23) Gamma = 90
 Cell volume = 666.67(4)

Name	X	Y	Z	Ui/Ui*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	2.08(19)	2/M(010)	2	MN	1	0.872
Bi1	0.000000	0.000000	0.000000	2.08(19)	2/M(010)	2	BI	10	0.040
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	2.08(19)	2/M(010)	2	MN	2	0.918
Bi2	0.000000	0.000000	0.500000	2.08(19)	2/M(010)	2	BI	13	0.082
Bi3	0.35475(22)	0.000000	0.13881(18)	1.65(6)	M(010)	4	BI	3	0.965
Mn3	0.36609(22)	0.000000	0.13318(18)	1.65(6)	M(010)	4	MN	16	0.035
Bi4	0.22082(23)	0.000000	0.36932(18)	1.65(6)	M(010)	4	BI	4	0.974
Mn4	0.22082(23)	0.000000	0.36932(18)	1.65(6)	M(010)	4	MN	19	0.026
S5	0.6578(5)	0.000000	0.0416(5)	1.60(9)	M(010)	4	S	5	1.0000
S6	0.0118(5)	0.000000	0.1730(4)	1.60(9)	M(010)	4	S	6	1.0000
S7	0.6066(5)	0.000000	0.4472(4)	1.60(9)	M(010)	4	S	7	1.0000
S8	0.8326(5)	0.000000	0.3212(5)	1.60(9)	M(010)	4	S	8	1.0000

Lage 1: 2x 96.0 % Mn 4.0 % Bi Fehler 1.0 %
 Lage 2: 2x 91.8 % Mn 8.2 % Bi Fehler 1.0 %
 Lage 3: 4x 3.5 % Mn 96.5 % Bi Fehler 0.6 %
 Lage 4: 4x 2.6 % Mn 97.4 % Bi Fehler 0.5 %

9.2.3.4 MnBi₂Se₄

Modell 1:

MnBi2Se4 RT Modell 1

Powder data statistics Fitted

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R-Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1294	3378.2	0.0704	0.0602
Hstgm 2	PNT	2	1084	8338.6	0.0550	0.0510
Hstgm 3	PNT	3	1427	11889.	0.0360	0.0329
Powder totals		3805	23606.		0.0433	0.0392

Space group C 2/m
 The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m
 Multiplicity of a general site is 8
 The unique axis is b
 The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar
 The equivalent positions are:
 (1) X Y Z (2) -X Y -Z
 Lattice constants are
 a = 13.3699(4) b = 4.08721(9) c = 15.2991(4)
 Alpha = 90 Beta = 116.4674(18) Gamma = 90

Cell volume = 748.404 (35)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	19.3 (6)	2/M(010)	2	MN	1	1.0000
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	19.3 (6)	2/M(010)	2	MN	2	1.0000
Bi1	0.35530 (24)	0.000000	0.13845 (20)	2.85 (7)	M(010)	4	BI	3	1.0000
Bi2	0.22070 (27)	0.000000	0.36807 (25)	2.85 (7)	M(010)	4	BI	4	1.0000
Se1	0.65797 (22)	0.000000	0.04341 (23)	2.32 (6)	M(010)	4	SE	5	1.0000
Se2	0.01715 (21)	0.000000	0.17415 (19)	2.32 (6)	M(010)	4	SE	6	1.0000
Se3	0.59844 (27)	0.000000	0.43802 (25)	2.32 (6)	M(010)	4	SE	7	1.0000
Se4	0.82479 (28)	0.000000	0.31489 (20)	2.32 (6)	M(010)	4	SE	8	1.0000

MnO Phase

Space group F m 3 m

The lattice is centric F-centered cubic

Laue symmetry m3m

Multiplicity of a general site is 192

The symmetry of the point 0,0,0 contains 1bar

Lattice constants are

a = 4.44325 (19) b = A c = A

Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90

Cell volume = 87.721 (6)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn	0.000000	0.000000	0.000000	1.24 (8)	M3M	4	MN	1	1.0000
O	0.500000	0.500000	0.500000	1.24 (8)	M3M	4	O	2	1.0000

Modell 2:

MnBi2Se4 RT Modell 2

Powder data statistics

Fitted

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1294	1389.7	0.0452	0.0513
Hstgm 2	PNT	2	1084	4366.7	0.0398	0.0382
Hstgm 3	PNT	3	1427	7564.4	0.0287	0.0253
Powder totals		3805	13321.	0.0325	0.0302	

Space group C 2/m

The lattice is centric C-centered monoclinic

Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 8

The unique axis is b

The symmetry of the point 0,0,0 contains 1bar

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) -X Y -Z

Lattice constants are

a = 13.36813 (27) b = 4.08724 (7) c = 15.29936 (30)

Alpha = 90 Beta = 116.4659 (14) Gamma = 90

Cell volume = 748.331 (26)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	2.04 (29)	2/M(010)	2	MN	1	0.871 (18)
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	2.04 (29)	2/M(010)	2	MN	2	0.017 (13)
Bi1	0.35522 (18)	0.000000	0.13707 (16)	2.16 (7)	M(010)	4	BI	3	0.970 (6)
Bi2	0.21977 (21)	0.000000	0.36920 (19)	2.16 (7)	M(010)	4	BI	4	0.960 (6)
Se1	0.65928 (18)	0.000000	0.04464 (19)	1.88 (4)	M(010)	4	SE	5	1.0000
Se2	0.01626 (16)	0.000000	0.17422 (15)	1.88 (4)	M(010)	4	SE	6	1.0000
Se3	0.59854 (20)	0.000000	0.43791 (19)	1.88 (4)	M(010)	4	SE	7	1.0000
Se4	0.82471 (21)	0.000000	0.31405 (15)	1.88 (4)	M(010)	4	SE	8	1.0000

Lage 1: 2x 96.0 % Mn 4.0 % Bi

Lage 2: 2x 68.8 % Mn 31.2 % Bi

Lage 3: 4x 2.1 % Mn 97.9 % Bi

Lage 4: 4x 2.8 % Mn 97.2 % Bi

MnO-Phase:

Space group F m 3 m

Lattice constants are

a = 4.44339 (14) b = A c = A

Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90

Cell volume = 87.729 (5)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn	0.000000	0.000000	0.000000	0.80 (6)	M3M	4	MN	1	1.0000
O	0.500000	0.500000	0.500000	0.80 (6)	M3M	4	O	2	1.0000

Modell 3:

MnBi2Se4 RT Modell 3

Powder data statistics

	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	R Bragg
Hstgm 1	PNT	1	1294	1586.4	0.0483	0.0534
Hstgm 2	PNT	2	1084	4992.2	0.0426	0.0399
Hstgm 3	PNT	3	1427	7795.7	0.0292	0.0251
Powder totals		3805	14374.	0.0338	0.0306	

Space group C 2/m
 The lattice is centric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m
 Multiplicity of a general site is 8
 The unique axis is b
 The symmetry of the point 0,0,0 contains lbar
 The equivalent positions are:
 (1) X Y Z (2) -X Y -Z
 Lattice constants are
 a = 13.36817(29) b = 4.08726(7) c = 15.29930(31)
 Alpha = 90 Beta = 116.4660(14) Gamma = 90
 Cell volume = 748.334(27)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn1	0.000000	0.000000	0.000000	4.03(32)	2/M(010)	2	MN	1	1.0033
Bi1	0.000000	0.000000	0.000000	4.03(32)	2/M(010)	2	BI	10	0.0033
Mn2	0.000000	0.000000	0.500000	4.03(32)	2/M(010)	2	MN	2	0.710
Bi2	0.000000	0.000000	0.500000	4.03(32)	2/M(010)	2	BI	14	0.290
Bi3	0.35512(19)	0.000000	0.13697(16)	1.64(6)	M(010)	4	BI	3	0.9302
Mn3	0.35512(19)	0.000000	0.13697(16)	1.64(6)	M(010)	4	MN	16	0.0698
Bi4	0.21987(21)	0.000000	0.36939(20)	1.64(6)	M(010)	4	BI	4	0.928
Mn4	0.21987(21)	0.000000	0.36939(20)	1.64(6)	M(010)	4	MN	19	0.072
Se5	0.34045(18)	0.000000	0.95502(19)	2.13(4)	M(010)	4	SE	5	1.0000
Se6	0.01617(17)	0.000000	0.17406(15)	2.13(4)	M(010)	4	SE	6	1.0000
Se7	0.40156(21)	0.000000	0.56215(20)	2.13(4)	M(010)	4	SE	7	1.0000
Se8	0.82482(22)	0.000000	0.31408(16)	2.13(4)	M(010)	4	SE	8	1.0000

Daraus folgt für die Besetzungen:

Lage 1:	2x	100.3 % Mn	-0.3 % Bi	Fehler 0.6 %
Lage 2:	2x	71.0 % Mn	29.0 % Bi	Fehler 0.5 %
Lage 3:	4x	7.0 % Mn	93.0 % Bi	Fehler 0.3 %
Lage 4:	4x	7.2 % Mn	92.8 % Bi	Fehler 0.3 %

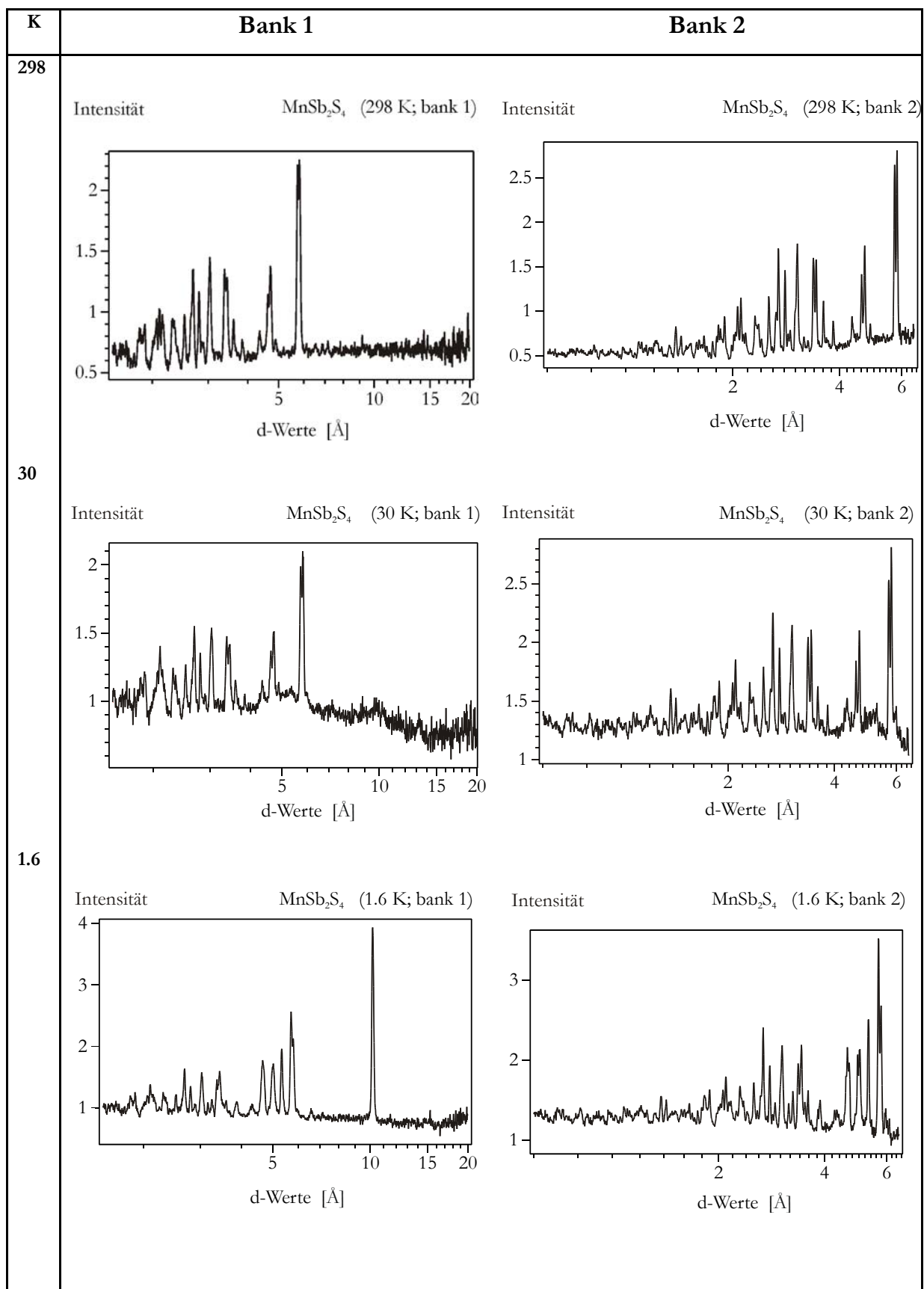
MnO-Phase:

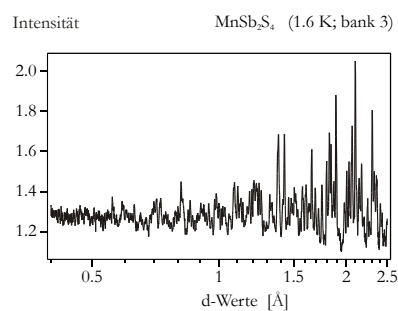
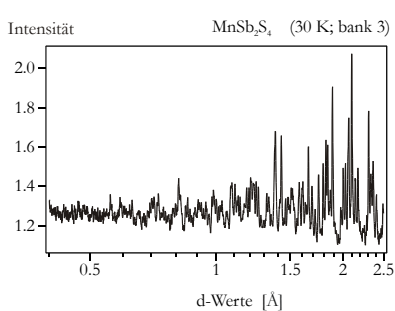
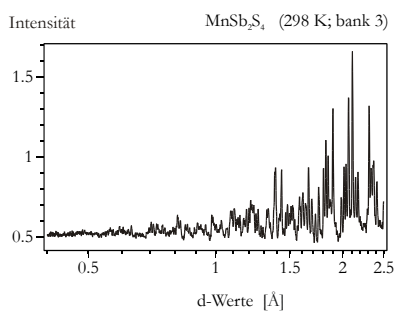
Space group F m 3 m
 Lattice constants are
 a = 4.44334(15) b = A c = A
 Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90
 Cell volume = 87.726(5)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mn	0.000000	0.000000	0.000000	0.85(6)	M3M	4	MN	1	1.0000
O	0.500000	0.500000	0.500000	0.85(6)	M3M	4	O	2	1.0000

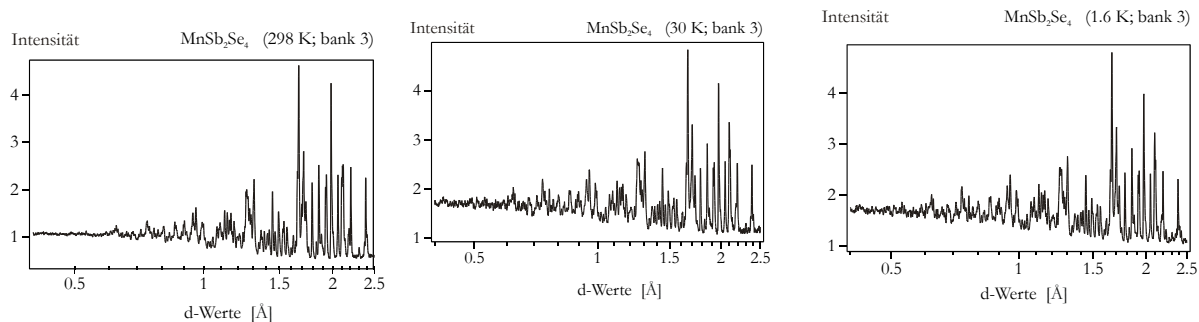
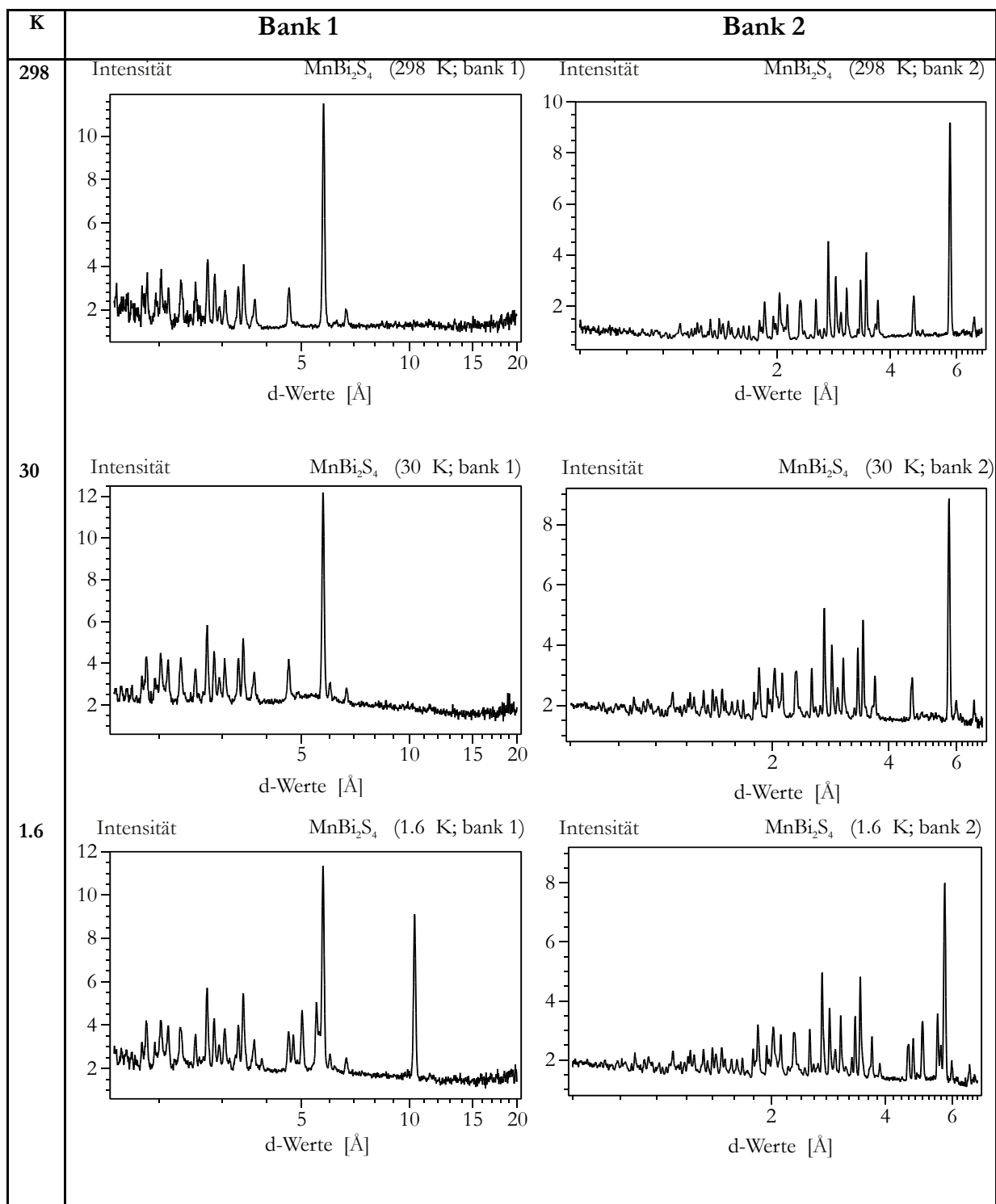
9.2.4 Neutronendiffraktogramme von $\text{Mn}Pn_2Q_4$ mit $Pn=\text{Sb,Bi}$ und $Q=\text{S,Se}$

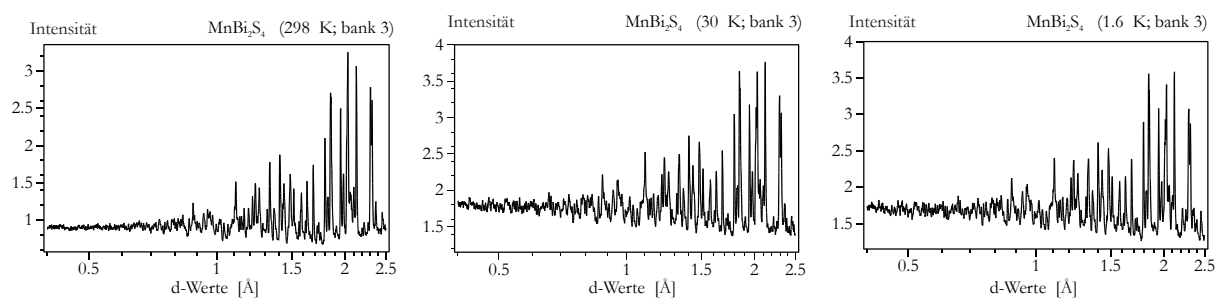
Hier werden zur Dokumentation die Neutronenpulverdiffraktogramme der vier untersuchten Verbindungen – $\text{Mn}Pn_2Q_4$ mit $Pn=\text{Sb,Bi}$ und $Q=\text{S,Se}$ – bei drei unterschiedlichen Temperaturen (1.6 K, 30 K und 298 K) angegeben. Dabei ist jeweils zwischen $T=30$ K und $T=1.6$ K der Übergang zur antiferromagnetischen Ordnung anhand zusätzlicher, teilweise starker Überstrukturreflexe zu erkennen (besonders in Bank 1 und Bank 2). Zum besseren Vergleich werden die für den Übergang wichtigen Bänke 1 und 2 in Tabellenform nach abnehmender Temperatur aufgeführt. Die Diffraktogramme der Bank 3, in der kaum Reflexe der Magnetstruktur zu beobachten sind, werden danach angehängt. Diffraktogramme bei dazwischen liegenden Temperaturen, die z.B. zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des 000^\pm -Reflexes der Magnetstruktur benutzt wurden, sind wegen der großen Menge und der daraus entstehenden Unübersichtlichkeit nicht mit angegeben.

9.2.4.1 MnSb_2S_4 

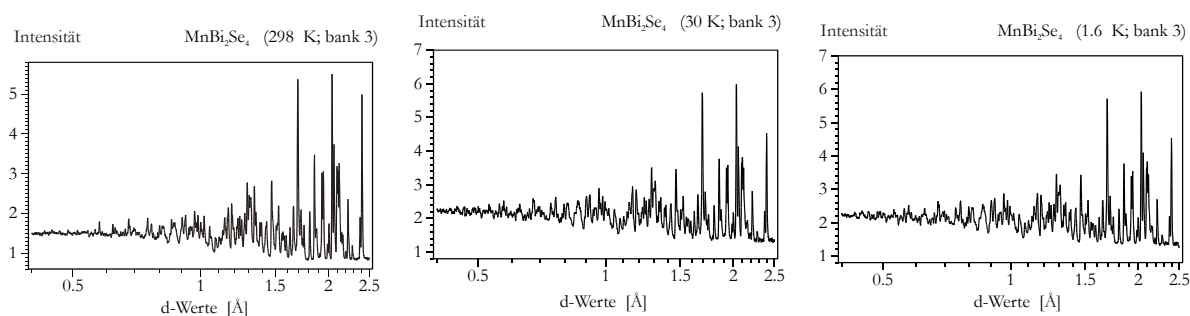
9.2.4.2 MnSb₂Se₄

K	Bank 1	Bank 2
298	<p>Intensität</p> <p>MnSb₂Se₄ (298 K; bank 1)</p> <p>d-Werte [Å]</p>	<p>Intensität</p> <p>MnSb₂Se₄ (298 K; bank 2)</p> <p>d-Werte [Å]</p>
30	<p>Intensität</p> <p>MnSb₂Se₄ (30 K; bank 1)</p> <p>d-Werte [Å]</p>	<p>Intensität</p> <p>MnSb₂Se₄ (30 K; bank 2)</p> <p>d-Werte [Å]</p>
1.6	<p>Intensität</p> <p>MnSb₂Se₄ (1.6 K; bank 1)</p> <p>d-Werte [Å]</p>	<p>Intensität</p> <p>MnSb₂Se₄ (1.6 K; bank 2)</p> <p>d-Werte [Å]</p>

9.2.4.3 MnBi_2S_4 

9.2.4.4 MnBi_2Se_4

K	Bank 1	Bank 2
298	<p>Intensity MnBi_2Se_4 (298 K; bank 1)</p> <p>d-Werte [\AA]</p>	<p>Intensity MnBi_2Se_4 (298 K; bank 2)</p> <p>d-Werte [\AA]</p>
30	<p>Intensity MnBi_2Se_4 (30 K; bank 1)</p> <p>d-Werte [\AA]</p>	<p>Intensity MnBi_2Se_4 (30 K; bank 2)</p> <p>d-Werte [\AA]</p>
1.6	<p>Intensity MnBi_2Se_4 (1.6 K; bank 1)</p> <p>d-Werte [\AA]</p>	<p>Intensity MnBi_2Se_4 (1.6 K; bank 2)</p> <p>d-Werte [\AA]</p>



9.3 Daten zu Kap. 5, „Neue Ergebnisse zu CuTe_2 “

9.3.1 Verfeinerung der Gitterkonstanten von phasenreinem CuTe_2 aus Pulverdaten

File title : HE21Nachtadd

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 21

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0193 (refineable)

Symmetry : Cubic P

Spacegroup : $P a \bar{3}$ (No. 205)

Initial cell parameters :

Cell_A : 6.6100

Refined cell parameters :

Cell_A : 6.6100(5)

Cell_Volume: 288.80(4)

Number of single indexed lines : 21

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.019(6)

Final 2Theta window : 0.0300

N	$2\theta / ^\circ$ (obs)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta / ^\circ$ (calc)	$\Delta 2\theta / ^\circ$	Int.	d (obs)	d (calc)
1	23.283	1	1	1	23.290	-0.0072	12.7	3.8174	3.8163
2	26.957	2	0	0	26.956	0.0014	27.1	3.3048	3.3050
3	30.215	2	1	0	30.209	0.0061	100.0	2.9555	2.9561
4	33.176	2	1	1	33.172	0.0045	56.7	2.6982	2.6985
5	38.488	2	2	0	38.490	-0.0025	10.4	2.3371	2.3370

6	45.475	3	1	1	45.474	0.0011	31.1	1.9929	1.9930
7	47.610	2	2	2	47.618	-0.0079	5.4	1.9084	1.9081
8	49.688	2	3	0	49.691	-0.0030	24.0	1.8334	1.8333
9	51.698	3	2	1	51.702	-0.0046	28.9	1.7667	1.7666
10	55.576	4	0	0	55.568	0.0078	15.9	1.6523	1.6525
11	62.839	4	2	0	62.821	0.0190	4.1	1.4776	1.4780
12	64.559	4	2	1	64.557	0.0028	12.6	1.4424	1.4424
13	66.261	3	3	2	66.268	-0.0069	5.9	1.4094	1.4093
14	74.551	5	1	1	74.535	0.0164	9.2	1.2719	1.2721
15	77.730	2	5	0	77.741	-0.0107	11.2	1.2276	1.2274
16	79.331	5	2	1	79.329	0.0025	7.7	1.2068	1.2068
17	82.485	4	4	0	82.481	0.0037	10.3	1.1684	1.1685
18	90.266	6	1	0	90.284	-0.0181	3.2	1.0868	1.0867
19	91.812	6	1	1	91.841	-0.0282	6.6	1.0725	1.0723
20	102.842	6	3	0	102.841	0.0013	5.9	0.9854	0.9854
21	104.465	6	3	1	104.442	0.0226	5.9	0.9744	0.9746

Average $\delta(2\theta) = 0.008$

Maximum $\delta(2\theta) = 0.028$ (peak 19) = 3.3 * average

Figure of Merit $F(21) = 65.1$ (0.008, 38)

Durbin-Watson serial correlation = 1.566 (not significant)

$\sqrt{\sum(w * \delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)} = 9.0491e-005$

9.3.2 vollständige Daten zur Einkristallstrukturanalyse von CuTe_2 (*lst*-File)

```

TITL a6357or in Pa-3
CELL 0.71073 6.608 6.608 6.608 90.00 90.00 90.00
ZERR 4.00 0.001 0.001 0.001 0.00 0.00 0.00
LATT 1
SYMM .5-X, -Y, .5+Z
SYMM -X, .5+Y, .5-Z
SYMM .5+X, .5-Y, -Z
SYMM Z, X, Y
SYMM .5+Z, .5-X, -Y
SYMM .5-Z, -X, .5+Y
SYMM -Z, .5+X, .5-Y
SYMM Y, Z, X
SYMM -Y, .5+Z, .5-X
SYMM .5+Y, .5-Z, -X
SYMM .5-Y, -Z, .5+X
SFAC CU TE
UNIT 4 8
V = 288.54 F(000)=532.0 Mu = 27.03 mm-1 Cell Wt = 1274.96 Rho = 7.337
L.S. 6
acta
WGHT 0.015700

```


FVAR 0.35129

TE1 2 0.379084 0.379084 0.379084 10.33333 0.02186 0.02186 0.02186 -0.00115 -0.00115
 -0.00115
 CU2 1 0.000000 0.000000 0.000000 10.16667 0.02842 0.02842 0.02842 -0.00058 -0.00058
 -0.00058

HKLF 4

Covalent radii and connectivity table for a6357or in Pa-3

CU 1.280

TE 1.370

Te1 - Cu2_\$10 Cu2_\$9 Cu2_\$8 Te1_\$1

Cu2 - Te1_\$7 Te1_\$5 Te1_\$3 Te1_\$2 Te1_\$4 Te1_\$6

Operators for generating equivalent atoms:

\$1 -x+1, -y+1, -z+1
 \$2 -x+1/2, -y, z-1/2
 \$3 x-1/2, y, -z+1/2
 \$4 -x, y-1/2, -z+1/2
 \$5 x, -y+1/2, z-1/2
 \$6 x-1/2, -y+1/2, -z
 \$7 -x+1/2, y-1/2, z
 \$8 -x+1/2, -y, z+1/2
 \$9 -x, y+1/2, -z+1/2
 \$10 x+1/2, -y+1/2, -z

4688 Reflections read, of which 1069 rejected

-8 <= h <= 8, -7 <= k <= 7, -8 <= l <= 8, Max. 2-theta = 51.81

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo ²	Sigma(Fo ²)	N	Esd of mean(Fo ²)
0	0	2	1722.87	14.01	12	90.42
1	0	2	6735.33	11.96	20	233.69
1	1	2	3296.06	7.34	46	54.07
1	1	3	3615.64	6.42	47	56.59
2	1	3	2269.92	5.10	48	36.46
0	2	3	4594.99	8.44	24	112.26
0	0	4	4010.53	13.35	12	107.33
2	1	4	2618.26	5.57	40	35.53
2	3	4	2426.74	5.73	46	32.58
0	4	4	5642.93	9.19	23	145.20
1	1	5	2150.74	6.39	39	33.41
1	0	6	1438.82	7.78	19	45.05
0	2	7	1254.51	8.88	19	57.86
0	0	8	1826.04	12.98	7	179.57

14 Inconsistent equivalents

98 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.1285 R(sigma) = 0.0292 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 759 / 1044

Special position constraints for Te1

y=1.0*x+0.0000 z=1.0*x+0.0000 U22=1.0*U11 U33=1.0*U11 U13=1.0*U23

U12=1.0*U23 sof=0.33333

Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for Cu2

x=0.0000 y=0.0000 z=0.0000 U22=1.0*U11 U33=1.0*U11 U13=1.0*U23 U12=1.0*U23

sof=0.16667

Input constraints retained (at least in part) for sof

Least-squares cycle 1 Maximum vector length=511 Memory required=789/27116

wR2= 0.0428 before cycle 1 for 98 data and 6 / 6 parameters

GooF = S = 1.181; Restrained GooF = 1.181 for 0 restraints-

Weight=1/[sigma²(Fo²)+(0.0157*P)²+0.00*P]where P=(Max(Fo²,0)+2*Fc²)/3

N	value	esd	shift/esd	parameter
---	-------	-----	-----------	-----------

1	0.35128	0.00180	-0.003	OSF
---	---------	---------	--------	-----

Mean shift/esd = 0.006 Maximum = -0.017 for U23 Te1

Max. shift = 0.000 A for Te1 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 2 Maximum vector length=511 Memory required=789/27116

wR2 = 0.0428 before cycle 2 for 98 data and 6 / 6 parameters

GooF = S = 1.181; Restrained GooF = 1.181 for 0 restraints

Weight=1/[sigma²(Fo²)+(0.0157*P)²+0.00*P]where P=(Max(Fo²,0)+2*Fc²)/3

N	value	esd	shift/esd	parameter
---	-------	-----	-----------	-----------

1 0.35129 0.00180 0.002 OSF
 Mean shift/esd = 0.002 Maximum = -0.005 for U23 Te1
 Max. shift = 0.000 Å for Te1 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length=511 Memory required=789/27116
 wR2 = 0.0428 before cycle 3 for 98 data and 6 / 6 parameters
 GooF = S = 1.181; Restrained GooF = 1.181 for 0 restraints
 Weight=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.0157*P)^2+0.00*P] where P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3
 N value esd shift/esd parameter
 1 0.35129 0.00180 0.000 OSF
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Te1
 Max. shift = 0.000 Å for Te1 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 4 Maximum vector length=511 Memory required=789/27116
 wR2 = 0.0428 before cycle 4 for 98 data and 6 / 6 parameters
 GooF = S = 1.181; Restrained GooF = 1.181 for 0 restraints
 Weight=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.0157*P)^2+0.00*P] where P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3
 N value esd shift/esd parameter
 1 0.35129 0.00180 0.000 OSF
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Te1
 Max. shift = 0.000 Å for Te1 Max. dU = 0.000 for Cu2

Least-squares cycle 5 Maximum vector length=511 Memory required= 789/27116
 wR2 = 0.0428 before cycle 5 for 98 data and 6 / 6 parameters
 GooF = S = 1.181; Restrained GooF = 1.181 for 0 restraints
 Weight=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.0157*P)^2+0.00*P] where P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3
 N value esd shift/esd parameter
 1 0.35129 0.00180 0.000 OSF
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Te1
 Max. shift = 0.000 Å for Te1 Max. dU = 0.000 for Cu2

Least-squares cycle 6 Maximum vector length=511 Memory required= 789/27116
 wR2 = 0.0428 before cycle 6 for 98 data and 6 / 6 parameters
 GooF = S = 1.181; Restrained GooF = 1.181 for 0 restraints
 Weight=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.0157*P)^2+0.00*P] where P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3
 N value esd shift/esd parameter
 1 0.35129 0.00180 0.000 OSF
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Te1
 Max. shift = 0.000 Å for Te1 Max. dU = 0.000 for Te1

Largest correlation matrix elements

0.878 U11 Te1 / OSF 0.674 U11 Cu2 / OSF 0.600 U11 Cu2 / U11 Te1
 a6357or in Pa-3

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33
U23	U13	U12	Ueq				
Te1	0.37908	0.37908	0.37908	10.33333	0.02186	0.02186	-0.00115
-0.00115	-0.00115	0.02186					
	0.00006	0.00006	0.00006	0.00000	0.00030	0.00030	0.00018
0.00018	0.00018	0.00030					
Cu2	0.00000	0.00000	0.00000	10.16667	0.02842	0.02842	-0.00058
-0.00058	-0.00058	0.0284					
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00046	0.00046	0.00064
0.00064	0.00064	0.00046					

Final Structure Factor Calculation for a6357or in Pa-3

Total number of l.s. parameters = 6 Maximum vector length=511 Memory required=783/2095
 wR2 = 0.0428 before cycle 7 for 98 data and 0 / 6 parameters
 GooF = S = 1.181; Restrained GooF=1.181 for 0 restraints
 Weight=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.0157*P)^2+0.00*P] where P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3
 R1 = 0.0198 for 76 Fo > 4sig(Fo) and 0.0289 for all 98 data
 wR2 = 0.0428, GooF = S = 1.181, Restrained GooF = 1.181 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit=0.50 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0230 0.0230 0.0196 Te1
 0.0290 0.0290 0.0273 Cu2

Analysis of variance for reflections employed in refinement

K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.024	0.040	0.053	0.101	0.202	0.249	0.328	0.438
0.564	1.000								
Number in group	10.	10.	11.	9.	11.	9.	10.	10.	9.
GooF	0.601	0.561	1.123	0.880	1.713	1.110	0.815	0.833	1.587
K	0.969	1.039	0.913	0.937	0.979	1.006	0.988	1.015	1.031
Resolution(Å)	0.81	0.85	0.88	0.92	0.98	1.04	1.12	1.27	1.47

Number in group	13.	8.	9.	11.	11.	8.	11.	9.	9.	9.
GooF	0.637	0.676	0.937	1.294	1.088	0.851	0.941	1.862	1.167	1.809
K	1.025	1.014	1.014	0.986	1.035	1.008	1.009	1.002	1.008	1.025

R1 0.053 0.034 0.022 0.039 0.044 0.007 0.021 0.050 0.025 0.027

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0159 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo ²	Fc ²	Delta(F ²)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
1	1	5	17428.68	6199.15	2.86	0.564	1.27
1	5	5	630.79	764.57	2.79	0.123	0.93
1	1	1	1398.03	1095.97	2.62	0.147	3.82
1	1	2	26709.80	25008.06	2.50	0.701	2.70
3	0	6	11397.36	10558.75	2.11	0.455	0.99
3	1	4	23.42	114.38	2.05	0.047	1.30
2	1	3	8394.42	19343.11	1.97	0.616	1.77
2	4	4	2324.18	2204.46	1.90	0.208	1.10
1	3	4	2.85	82.84	1.86	0.040	1.30
2	2	6	945.81	1030.74	1.70	0.142	1.00
1	2	7	1933.12	2068.38	1.65	0.202	0.90
0	0	4	32499.60	30711.34	1.56	0.776	1.65
1	0	2	54580.13	50937.26	1.54	1.000	2.96
0	2	3	37235.76	39050.52	1.45	0.876	1.83
2	3	3	10830.29	11194.10	1.41	0.469	1.41
1	3	5	456.21	514.29	1.39	0.100	1.12
2	1	4	21217.21	21926.56	1.39	0.656	1.44
2	2	4	2684.15	2771.72	1.31	0.233	1.35
1	2	5	10056.18	9748.30	1.25	0.437	1.21
2	2	2	5247.09	5469.14	1.21	0.328	1.91
0	4	6	1960.39	2074.42	1.19	0.202	0.92
2	5	5	3269.43	3384.72	1.08	0.258	0.90
3	2	4	49.24	0.09	1.07	0.001	1.23
1	3	6	5264.64	5415.61	1.02	0.326	0.97
0	2	2	6839.17	7038.45	1.01	0.372	2.34
5	1	6	3279.40	3147.76	1.00	0.249	0.84
4	0	6	1990.32	2074.43	0.99	0.202	0.92
0	2	7	10165.97	9614.11	0.98	0.434	0.91
1	0	8	132.21	206.31	0.97	0.064	0.82
2	3	6	134.91	177.00	0.96	0.059	0.94
0	2	4	2137.66	2206.37	0.92	0.208	1.48
3	4	6	6414.64	6234.88	0.88	0.350	0.85
1	2	6	66.79	29.61	0.87	0.024	1.03
0	2	5	12855.15	12519.33	0.86	0.496	1.23
2	3	4	19665.24	19271.38	0.85	0.615	1.23
1	2	3	12553.80	12813.84	0.85	0.502	1.77
0	0	2	13961.38	13217.59	0.85	0.509	3.30
2	5	6	94.57	139.45	0.85	0.052	0.82
2	2	7	53.03	13.21	0.83	0.016	0.88
3	1	5	481.35	514.29	0.76	0.100	1.12
3	2	7	2158.53	2097.72	0.73	0.203	0.84
3	3	3	10020.93	9798.40	0.73	0.439	1.27
4	4	5	118.41	84.52	0.72	0.041	0.88
3	4	4	133.63	103.30	0.71	0.045	1.03
4	4	4	10016.59	9776.68	0.70	0.438	0.95
1	3	3	109.17	80.41	0.66	0.040	1.52
3	4	5	4.65	33.58	0.62	0.026	0.93
2	2	3	97.28	71.96	0.60	0.038	1.60
2	4	6	546.99	575.64	0.58	0.106	0.88
3	0	4	233.36	201.96	0.55	0.063	1.32

Bond lengths and angles

Tel -		Distance	Angles				
Cu2_\$10	2.7481	(0.0004)					
Cu2_\$9	2.7481	(0.0004)	116.46	(0.01)			
Cu2_\$8	2.7481	(0.0004)	116.46	(0.01)	116.46	(0.01)	
Tel_\$1	2.7679	(0.0015)	100.98	(0.01)	100.98	(0.01)	100.98 (0.01)
			Tel -	Cu2_\$10	Cu2_\$9	Cu2_\$8	
Cu2 -		Distance	Angles				
Tel_\$7	2.7481	(0.0004)					
Tel_\$5	2.7481	(0.0004)	94.85	(0.01)			
Tel_\$3	2.7481	(0.0004)	94.85	(0.01)	94.85	(0.01)	
Tel_\$2	2.7481	(0.0004)	85.15	(0.01)	85.15	(0.01)	180.00
Tel_\$4	2.7481	(0.0004)	85.15	(0.01)	180.00	(0.01)	85.15 (0.01) 94.85 (0.01)
Tel_\$6	2.7481	(0.0004)	180.00	(0.01)	85.15	(0.01)	85.15 (0.01) 94.85 (0.01) 94.85
(0.01)			Cu2 -	Tel_\$7	Tel_\$5	Tel_\$3	Tel_\$2 Tel_\$4

R1 = 0.0289 for 98 unique reflections after merging for Fourier

```
Mean =      0.00, Rms deviation from mean = 0.25 e/A^3,   Highest memory used =    854 /  9593
```

Q1	1	0.3947	0.3598	0.5410	1.00000	0.05	0.63	1.08	TE1	2.34	TE1	2.49	CU2	2.74	TE1
Q2	1	0.3206	0.3206	0.3206	0.33333	0.05	0.57	0.67	TE1	2.70	CU2	3.23	TE1	3.44	TE1
Q3	1	-0.0080	0.1987	0.0343	1.00000	0.05	0.54	1.33	CU2	1.52	TE1	2.80	TE1	2.88	TE1
Q4	1	0.5817	0.4157	0.3698	1.00000	0.05	0.52	1.36	TE1	2.16	TE1	2.56	CU2	2.57	TE1
Q5	1	0.3751	0.2714	0.2546	1.00000	0.05	0.39	1.09	TE1	2.41	CU2	2.55	CU2	2.67	TE1
Q6	1	0.5637	0.2820	0.3873	1.00000	0.05	0.39	1.38	TE1	2.05	CU2	2.75	TE1	2.80	TE1
Q7	1	-0.0817	0.1488	0.1367	1.00000	0.05	0.39	1.44	CU2	1.55	TE1	2.65	TE1	2.74	TE1
Q8	1	0.3159	0.2000	0.4747	1.00000	0.05	0.37	1.40	TE1	1.80	CU2	2.56	TE1	2.75	TE1
Q9	1	0.5791	0.4117	0.4999	1.00000	0.05	0.36	1.56	TE1	1.62	TE1	2.77	CU2	2.84	CU2

1	4	0.31	2	5	0.65	4	9	0.65	1	6	0.78	9	9	0.79	5	8	0.81	4	9	0.86
1	9	0.86	3	6	0.89	3	7	0.90	4	6	0.90	1	9	0.97	7	8	1.06	5	5	1.06
5	7	1.12	6	9	1.14	3	8	1.16	5	7	1.20	4	9	1.24	1	8	1.26	2	8	1.29
1	9	1.29	6	7	1.31	2	7	1.34	1	3	1.34	3	7	1.35	9	9	1.36	6	8	1.39
7	8	1.43	4	4	1.45	3	4	1.46	6	9	1.47	4	8	1.48	4	5	1.50	4	8	1.51
1	3	1.51	5	6	1.52	1	5	1.53	3	9	1.54	4	9	1.54	1	9	1.54	3	8	1.56
1	1	1.56	1	2	1.56	9	9	1.57	5	8	1.58	7	8	1.59	1	6	1.59	1	4	1.60
3	5	1.62	1	4	1.63	4	6	1.64	1	8	1.65	1	5	1.66	3	5	1.66	6	9	1.67
3	7	1.67	3	4	1.68	3	9	1.68	2	6	1.68	2	3	1.69	1	4	1.69	6	7	1.70
1	4	1.72	4	6	1.72	8	9	1.74	5	6	1.75	3	3	1.77	1	9	1.77	4	9	1.78
1	1	1.80	4	4	1.80	1	7	1.82	5	8	1.82	6	8	1.82	1	9	1.82	8	8	1.82
1	7	1.83	4	5	1.83	6	6	1.85	4	7	1.86	2	4	1.86	4	9	1.87	5	9	1.87
3	4	1.88	5	8	1.90	6	8	1.90	3	8	1.92	1	6	1.92	5	6	1.94	5	7	1.94
7	9	1.95	7	7	1.97	3	6	1.97	1	7	1.98	1	5	1.98	4	7	1.99	3	3	2.00
3	6	2.01	4	8	2.01	1	5	2.01	6	9	2.01	3	6	2.03	8	9	2.04	4	7	2.05
6	8	2.06	5	8	2.06	3	5	2.07	4	7	2.07	5	6	2.10	7	7	2.10	1	8	2.11
3	9	2.11	2	4	2.11	8	9	2.12	7	9	2.12	1	7	2.14	3	5	2.15	5	9	2.15
6	7	2.16	2	9	2.16	6	9	2.17	4	7	2.18	1	6	2.18	1	3	2.18	3	8	2.19
6	7	2.19	3	9	2.19	8	9	2.19	2	6	2.20	1	8	2.21	3	7	2.22	5	6	2.22
5	7	2.22	7	9	2.23	2	9	2.23	8	8	2.23	8	9	2.24	6	8	2.24	6	7	2.25
1	7	2.25	1	2	2.25	5	6	2.26	5	6	2.27	7	8	2.27	8	9	2.27	4	5	2.27
3	8	2.28	2	8	2.29	3	8	2.30	5	9	2.30	6	6	2.30	7	7	2.31	4	5	2.31
4	5	2.31	4	5	2.31	4	6	2.31	4	4	2.32	1	4	2.33	1	8	2.33	3	5	2.34
5	9	2.34	7	8	2.35	6	9	2.35	4	7	2.36	1	7	2.36	1	5	2.36	4	8	2.37
4	6	2.37	1	1	2.38	4	5	2.38	7	9	2.39	3	7	2.42	6	9	2.42	3	6	2.42
1	6	2.43	5	9	2.43	1	6	2.43	6	6	2.43	4	6	2.44	7	9	2.45	4	6	2.46
6	7	2.46	1	3	2.47	1	5	2.47	5	9	2.47	1	6	2.50	3	5	2.50	4	5	2.51
2	9	2																		

9.4 Daten zu Kap. 6, „Ein Beitrag zu Cu₇Te₄“

9.4.1 vollständige Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Cu₇Te₄ (*lst*-File)

```

TITL a6417 in P-3m1
CELL 0.71073 8.3092 8.3092 7.1868 90.00 90.00 120.00
ZERR 2.00 0.0009 0.0009 0.0008 0.00 0.00 0.00
LATT 1
SYMM -Y, X-Y, Z
SYMM -X+Y, -X, Z
SYMM Y, X, -Z
SYMM X-Y, -Y, -Z
SYMM -X, -X+Y, -Z
SFAC CU TE
UNIT 14 8
V = 429.72 F(000) = 822.0 Mu = 30.21 mm-1 Cell Wt = 1910.36 Rho = 7.382
L.S. 4
acta
twin 1 0 0 0 1 0 0 0 -1
WGHT 0.029500
EXTI 0.000191
BASF 0.41979
FVAR 0.19302
CU1 1 0.333333 0.666667 0.124434 10.16667 0.01797 0.01797 0.03373 0.00000 0.00000 0.00898
CU2 1 0.484986 0.515014 0.322992 10.50000 0.01916 0.01916 0.05213 0.00731 -0.00731 0.00539
CU3 1 0.169070 0.830930 0.577389 10.50000 0.01783 0.01783 0.02853 0.00235 -0.00235 0.00489
TE1 2 0.333333 0.666667 0.754313 10.16667 0.01475 0.01475 0.02324 0.00000 0.00000 0.00737
TE2 2 0.151719 0.848282 0.212894 10.50000 0.01445 0.01445 0.02340 0.00028 -0.00028 0.00716
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for a6417 in P-3m1

CU 1.280
TE 1.370

```

Te1 - Cu1_$7 Cu2_$9 Cu2_$8 Cu2_$2 Cu3 Cu3_$3 Cu3_$5
Te2 - Cu2_$3 Cu2_$5 Cu3 Cu1 Cu3_$6 Cu3_$4
Cu1 - Cu2_$3 Cu2_$5 Cu2 Te1_$1 Te2 Te2_$5 Te2_$3
Cu2 - Te2_$5 Te2_$3 Cu2_$2 Cu3_$10 Cu3_$11 Cu1 Te1_$2 Cu3_$5 Cu3_$3
Cu3 - Cu2_$8 Cu2_$9 Te2 Cu3_$4 Cu3_$6 Te1 Te2_$4 Te2_$6 Cu2_$5 Cu2_$3

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x, y, z-1
$2 -x+1, -y+1, -z+1
$3 -y+1, x-y+1, z
$4 y-1, -x+y, -z+1
$5 -x+y, -x+1, z
$6 x-y+1, x+1, -z+1
$7 x, y, z+1
$8 y, -x+y+1, -z+1
$9 x-y, x, -z+1
$10 y, -x+y, -z+1
$11 x-y+1, x, -z+1

```

5502 Reflections read, of which 923 rejected

-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -9 ≤ l ≤ 9, Max. 2-theta = 55.94
0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo ²	Sigma(Fo ²)	N	Esd of mean(Fo ²)
0	2	0	637.70	9.26	4	62.25
0	6	0	3436.31	8.15	4	199.29
-4	8	0	2058.07	6.73	6	114.47
-2	10	0	564.55	4.08	8	33.03
-2	2	1	1708.17	10.24	7	60.35
0	3	1	851.84	7.07	7	39.64
-2	7	1	706.28	3.71	11	24.59
0	0	2	4138.72	24.13	3	396.49
-2	2	2	861.66	7.09	8	43.20
-1	3	2	939.98	4.61	14	26.28
-2	4	2	1706.60	4.46	14	57.52
-5	5	2	1067.40	6.05	6	37.18
-2	2	3	5815.55	10.20	8	155.62

```

0  2  3    4331.13    9.06    8    116.78
-4  4  3    2438.57    7.47    7    71.37
0  4  3    3249.74    8.11    7    65.00
-4  6  3    1902.21    4.25   15    46.82
-2  6  3    1458.50    3.97   14    29.35
0  8  3    393.63     5.03    4    30.58
-2  2  5    936.09    5.67    8    29.72
0  2  5    720.79    4.99    9    32.03
-2  2  6    917.89    4.46    9    38.84
0  2  6    1171.21    4.49    9    60.09
-2  2  8    312.21    3.59    8    19.55
24  Inconsistent equivalents

422  Unique reflections, of which      0  suppressed

R(int) = 0.0932      R(sigma) = 0.0390      Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 1303 / 4406

Special position constraints for Te1
x = 0.3333 y = 0.6667 U22 = 1.0 * U11 U23 = 0 U13 = 0 U12 = 0.5 * U11 sof = 0.16667
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for Te2
y = -1.0 * x + 1.0000 U22 = 1.0 * U11 U13 = -1.0 * U23 sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for Cu1
x = 0.3333 y = 0.6667 U22 = 1.0 * U11 U23 = 0 U13 = 0 U12 = 0.5 * U11 sof = 0.16667
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for Cu2
y = -1.0 * x + 1.0000 U22 = 1.0 * U11 U13 = -1.0 * U23 sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for Cu3
y = -1.0 * x + 1.0000 U22 = 1.0 * U11 U13 = -1.0 * U23 sof = 0.50000
Input constraints retained (at least in part) for sof

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 1390 / 48977
wR2 = 0.0548 before cycle 1 for 422 data and 27 / 27 parameters
GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0295 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

N value esd shift/esd parameter
1 0.19312 0.00070 0.141 OSF
2 0.41959 0.00200 -0.099 BASF 1
3 0.00024 0.00018 0.284 EXTI

Mean shift/esd = 0.069 Maximum = 0.284 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for Cu2 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 1390 / 48977
wR2 = 0.0548 before cycle 2 for 422 data and 27 / 27 parameters
GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0295 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

N value esd shift/esd parameter
1 0.19313 0.00070 0.010 OSF
2 0.41952 0.00200 -0.035 BASF 1
3 0.00026 0.00018 0.087 EXTI

Mean shift/esd = 0.022 Maximum = 0.087 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for Cu2 Max. dU = 0.000 for Cu1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 1390 / 48977
wR2 = 0.0548 before cycle 3 for 422 data and 27 / 27 parameters
GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0295 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

N value esd shift/esd parameter
1 0.19312 0.00070 -0.001 OSF
2 0.41952 0.00200 -0.001 BASF 1
3 0.00026 0.00019 -0.001 EXTI

Mean shift/esd = 0.001 Maximum = -0.002 for U33 Cu1

```

Max. shift = 0.000 Å for Cu2 Max. dU = 0.000 for Cu1

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 1390 / 48977

wR2 = 0.0548 before cycle 4 for 422 data and 27 / 27 parameters
 GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
 Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0295 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.19312	0.00070	-0.001	OSF
2	0.41952	0.00200	0.000	BASF 1
3	0.00026	0.00019	-0.001	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for EXTI
 Max. shift = 0.000 Å for Cu1 Max. dU = 0.000 for Te1

Largest correlation matrix elements

0.822 U12 Cu3 / U11 Cu3 0.642 U12 Cu2 / U11 Cu2 0.516 U33 Te2 / OSF
 0.818 U12 Te2 / U11 Te2 0.597 U11 Te2 / OSF

a6417 in P-3m1

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13
U12	Ueq								
Te1	0.33333	0.66667	0.75433	0.16667	0.01477	0.01477	0.02334	0.00000	0.00000
0.00000	0.00738	0.01762	0.00113	0.00000	0.00000	0.00016	0.00000	0.00037	0.00037
0.00037	0.00059	0.00000	0.00000	0.00018	0.00028				
Te2	0.15172	0.84828	0.21291	0.50000	0.01444	0.01444	0.02337	0.00028	0.00028
-0.00028	0.00714	0.01745	0.00081	0.00004	0.00004	0.00011	0.00000	0.00025	0.00025
0.00025	0.00031	0.00013	0.00013	0.00027	0.00019				
Cu1	0.33333	0.66667	0.12442	0.16667	0.01797	0.01797	0.03361	0.00000	0.00000
0.00000	0.00898	0.02318	0.00290	0.00000	0.00000	0.00040	0.00000	0.00074	0.00074
0.00074	0.00130	0.00000	0.00000	0.00037	0.00052				
Cu2	0.48498	0.51502	0.32295	0.50000	0.01915	0.01915	0.05214	0.00727	0.00727
-0.00727	0.00542	0.03199	0.00200	0.00012	0.00012	0.00028	0.00000	0.00048	0.00048
0.00048	0.00103	0.00034	0.00034	0.00057	0.00037				
Cu3	0.16909	0.83091	0.57738	0.50000	0.01788	0.01788	0.02851	0.00232	0.00232
-0.00232	0.00489	0.02322	0.00145	0.00009	0.00009	0.00020	0.00000	0.00048	0.00048
0.00048	0.00061	0.00028	0.00028	0.00052	0.00029				

Final Structure Factor Calculation for a6417 in P-3m1

Total number of l.s. parameters = 27 Maximum vector length = 511 Memory required = 1363 / 20951
 wR2 = 0.0548 before cycle 5 for 422 data and 0 / 27 parameters
 GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
 Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0295 * P)^2 + 0.00 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3
 R1 = 0.0236 for 389 Fo > 4sig(Fo) and 0.0265 for all 422 data
 wR2 = 0.0548, GooF = S = 0.960, Restrained GooF = 0.960 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 1.83 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0233	0.0148	0.0148	Te1
0.0234	0.0146	0.0144	Te2
0.0336	0.0180	0.0180	Cu1
0.0589	0.0207	0.0164	Cu2
0.0321	0.0224	0.0152	Cu3

Analysis of variance for reflections employed in refinement $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$ for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.029	0.040	0.052	0.064	0.077	0.091	0.114	0.156	0.216	1.000
Number in group	43.	45.	44.	38.	44.	41.	41.	42.	42.	42.	
GooF	0.429	0.539	0.704	0.940	0.932	0.947	1.065	1.124	1.263	1.299	
K	1.065	0.971	1.001	1.011	0.995	1.001	1.001	0.990	0.998	1.007	

Resolution(A)	0.76	0.78	0.82	0.87	0.91	0.99	1.06	1.18	1.36	1.79
Number in group	44.	46.	39.	41.	42.	44.	40.	42.	44.	40.
Goof	0.775	0.809	0.911	0.914	0.876	1.048	0.919	0.881	0.996	1.369
K	0.978	1.015	1.000	1.017	1.021	1.016	0.969	0.995	0.992	1.016
R1	0.030	0.028	0.024	0.022	0.025	0.031	0.024	0.017	0.022	0.037

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0297 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo ²	Fc ²	Delta(F ²)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
0	2	2	27881.00	24153.33	4.02	0.288	2.54
-4	8	1	1343.28	1007.47	3.68	0.059	1.03
0	2	1	41031.45	36225.42	3.59	0.353	3.22
0	2	8	9698.83	8739.13	3.45	0.173	0.87
0	0	4	5057.04	6451.14	3.04	0.149	1.80
-1	5	1	8112.25	9079.90	2.87	0.177	1.53
-4	8	6	2388.10	2648.02	2.61	0.095	0.78
0	6	2	14589.20	16041.22	2.49	0.235	1.14
-6	9	1	7722.14	7129.35	2.43	0.156	0.90
-4	5	1	11009.96	12073.37	2.39	0.204	1.53
-2	2	1	46200.01	41622.46	2.38	0.378	3.22
0	9	1	11771.45	10704.23	2.38	0.192	0.79
-2	4	1	5211.18	5741.26	2.38	0.140	2.00
-3	4	2	3450.18	3828.36	2.28	0.115	1.74
-2	8	0	4974.71	4509.47	2.26	0.124	1.00
-1	6	5	1187.36	1019.80	2.17	0.059	0.96
-7	8	1	2633.25	2401.31	2.15	0.091	0.94
-3	3	5	4096.59	3768.09	2.13	0.114	1.23
-3	3	1	18918.44	17654.97	2.11	0.246	2.28
-5	5	4	6637.66	7421.79	2.11	0.160	1.12
-1	5	3	1582.86	1399.77	2.07	0.069	1.31
-7	9	4	5273.36	4915.89	2.05	0.130	0.79
-4	8	5	2905.64	3129.45	2.03	0.104	0.84
-7	10	2	872.95	1047.76	2.01	0.060	0.79
0	5	6	2465.08	2225.69	2.00	0.087	0.92
-3	3	8	4629.60	4961.91	1.97	0.131	0.84
-3	6	1	1497.35	1682.11	1.95	0.076	1.36
-1	2	5	3273.07	3509.01	1.92	0.110	1.36
-2	4	2	46028.90	49762.63	1.90	0.413	1.80
-2	3	4	1774.29	1935.66	1.89	0.082	1.50
0	4	0	11208.27	10464.19	1.85	0.190	1.80
-1	3	8	1125.77	1242.48	1.79	0.065	0.85
-4	4	6	21590.64	20209.21	1.75	0.263	1.00
-3	7	2	16704.82	17753.26	1.70	0.247	1.12
0	7	3	5429.03	5107.86	1.69	0.132	0.94
-2	3	6	757.02	864.99	1.67	0.054	1.10
-1	4	0	192.79	348.89	1.67	0.035	2.00
-1	5	5	1972.96	1823.32	1.66	0.079	1.06
-2	9	2	10419.33	9896.91	1.65	0.184	0.85
-4	8	4	1250.92	1394.11	1.65	0.069	0.90
-4	7	4	3444.63	3252.20	1.64	0.106	0.99
-2	4	5	12376.29	13060.97	1.61	0.212	1.18
-2	7	4	1523.43	1390.93	1.61	0.069	0.97
-2	4	0	278620.69	291331.31	1.61	1.000	2.08
-2	7	0	1583.42	1728.72	1.59	0.077	1.15
0	1	3	3941.17	3646.70	1.58	0.112	2.27
-5	5	1	1191.39	979.44	1.55	0.058	1.41
0	3	5	3734.97	3482.95	1.55	0.109	1.23
0	6	4	2265.94	2076.68	1.53	0.084	1.00
0	6	6	3735.19	3508.52	1.53	0.110	0.85

Bond lengths and angles

Tel -	Distance	Angles
Cu1_\$7	2.6598 (0.0033)	
Cu2_\$9	2.6732 (0.0019)	101.99 (0.04)
Cu2_\$8	2.6732 (0.0019)	101.99 (0.04) 115.80 (0.03)
Cu2_\$2	2.6732 (0.0019)	101.99 (0.04) 115.80 (0.03) 115.80 (0.03)
Cu3	2.6842 (0.0014)	118.28 (0.04) 58.05 (0.02) 58.05 (0.02) 139.73 (0.06)


```

Cu3_$3      2.6842 (0.0014)  118.28 (0.04)  58.05 (0.02)  139.73 (0.06)  58.05 (0.02)  99.40
(0.05)
Cu3_$5      2.6842 (0.0014)  118.28 (0.04)  139.73 (0.06)  58.05 (0.02)  58.05 (0.02)  99.40
(0.05)  99.40 (0.05)
Te1 -      Cu1_$7      Cu2_$9      Cu2_$8      Cu2_$2      Cu3      Cu3_$3

Te2 -      Distance      Angles
Cu2_$3      2.5526 (0.0008)
Cu2_$5      2.5526 (0.0008)  95.54 (0.09)
Cu3      2.6313 (0.0017)  68.59 (0.04)  68.59 (0.04)
Cu1      2.6901 (0.0009)  59.58 (0.04)  59.58 (0.04)  98.22 (0.07)
Cu3_$6      2.7654 (0.0011)  58.36 (0.04)  127.15 (0.06)  59.38 (0.03)  117.94 (0.04)
Cu3_$4      2.7654 (0.0011)  127.15 (0.06)  58.36 (0.04)  59.38 (0.03)  117.94 (0.04)  99.30
(0.06)
Te2 -      Cu2_$3      Cu2_$5      Cu3      Cu1      Cu3_$6

Cu1 -      Distance      Angles
Cu2_$3      2.6074 (0.0018)
Cu2_$5      2.6074 (0.0018)  92.92 (0.08)
Cu2      2.6074 (0.0018)  92.92 (0.08)  92.92 (0.08)
Te1_$1      2.6598 (0.0033)  123.18 (0.06)  123.18 (0.06)  123.18 (0.06)
Te2      2.6901 (0.0009)  57.59 (0.03)  57.59 (0.03)  133.15 (0.11)  103.68 (0.06)
Te2_$5      2.6901 (0.0009)  57.59 (0.03)  133.15 (0.11)  57.59 (0.03)  103.68 (0.06)  114.59
(0.04)
Te2_$3      2.6901 (0.0009)  133.15 (0.11)  57.59 (0.03)  57.59 (0.03)  103.68 (0.06)  114.59
(0.04)  114.59 (0.04)
Cu1 -      Cu2_$3      Cu2_$5      Cu2      Te1_$1      Te2      Te2_$5

Cu2 -      Distance      Angles
Te2_$5      2.5526 (0.0008)
Te2_$3      2.5526 (0.0008)  124.94 (0.06)
Cu2_$2      2.5813 (0.0038)  111.28 (0.05)  111.28 (0.05)
Cu3_$10      2.5995 (0.0011)  64.92 (0.03)  166.61 (0.08)  68.65 (0.05)
Cu3_$11      2.5995 (0.0011)  166.61 (0.08)  64.92 (0.03)  68.65 (0.05)  103.91 (0.08)
Cu1      2.6074 (0.0018)  62.83 (0.03)  62.83 (0.03)  132.82 (0.13)  127.75 (0.04)  127.75
(0.04)
Te1_$2      2.6732 (0.0019)  105.73 (0.05)  105.73 (0.05)  92.35 (0.08)  61.18 (0.04)  61.18
(0.04)  134.83 (0.08)
Cu3_$5      2.9215 (0.0020)  56.98 (0.03)  134.25 (0.08)  55.97 (0.06)  57.62 (0.05)  124.62
(0.07)  93.20 (0.07)  117.71 (0.04)
Cu3_$3      2.9215 (0.0020)  134.25 (0.08)  56.98 (0.03)  55.97 (0.06)  124.62 (0.07)  57.62
(0.05)  93.20 (0.07)  117.71 (0.04)
Cu2 -      Te2_$5      Te2_$3      Cu2_$2      Cu3_$10      Cu3_$11      Cu1
Te1_$2

Cu3 -      Distance      Angles
Cu2_$8      2.5995 (0.0011)
Cu2_$9      2.5995 (0.0011)  121.19 (0.09)
Te2      2.6313 (0.0017)  108.24 (0.05)  108.24 (0.05)
Cu3_$4      2.6757 (0.0017)  170.24 (0.08)  67.24 (0.05)  62.81 (0.05)
Cu3_$6      2.6757 (0.0017)  67.24 (0.05)  170.24 (0.08)  62.81 (0.05)  103.93 (0.07)
Te1      2.6842 (0.0014)  60.76 (0.05)  60.76 (0.05)  123.73 (0.06)  126.69 (0.01)  126.69
(0.01)
Te2_$4      2.7654 (0.0011)  129.99 (0.07)  56.72 (0.03)  119.76 (0.04)  57.81 (0.04)  122.99
(0.04)  99.73 (0.04)
Te2_$6      2.7654 (0.0011)  56.72 (0.03)  129.99 (0.07)  119.76 (0.04)  122.99 (0.04)  57.81
(0.04)  99.73 (0.04)  86.28 (0.05)
Cu2_$5      2.9215 (0.0020)  123.99 (0.06)  55.38 (0.07)  54.43 (0.04)  55.13 (0.05)  116.58
(0.09)  85.00 (0.05)  96.32 (0.03)
Cu2_$3      2.9215 (0.0020)  55.38 (0.07)  123.99 (0.06)  54.43 (0.04)  116.58 (0.09)  55.13
(0.05)  85.00 (0.05)  174.16 (0.06)
Cu3 -      Cu2_$8      Cu2_$9      Te2      Cu3_$4      Cu3_$6      Te1
Te2_$4

FMAP and GRID set by program
FMAP      2      3      24
GRID      -2.381  -2  -2      2.381  2  2

R1 = 0.0268 for 422 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 1.08 at 0.7484 0.4967 0.3438 [ 1.32 A from CU3 ]
Deepest hole -1.42 at 0.3333 0.6667 0.2199 [ 0.69 A from CU1 ]

Mean = -0.01, Rms deviation from mean = 0.29 e/A^3, Highest memory used = 1537 / 15642

Fourier peaks appended to .res file

```

		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)							
Q1	1	0.2516	0.7484	0.6562	0.50000	0.05	1.08	1.32	CU3	1.37	TE1	2.27	CU2	3.05	CU2
Q2	1	0.1222	0.7451	0.1113	1.00000	0.05	1.01	1.06	TE2	2.16	CU1	2.26	CU2	3.04	CU2
Q3	1	0.4299	0.5701	0.3829	0.50000	0.05	0.94	0.90	CU2	2.32	CU1	2.44	CU2	2.49	CU3
Q4	1	0.3333	0.6667	0.9001	0.16667	0.05	0.91	1.05	TE1	1.61	CU1	3.07	CU2	3.31	CU3
Q5	1	0.4081	0.5919	0.2328	0.50000	0.05	0.80	1.28	CU2	1.33	CU1	2.28	TE2	2.95	CU2
Q6	1	0.2902	0.5804	0.7808	0.50000	0.05	0.79	0.65	TE1	2.27	CU3	2.48	CU2	2.55	CU1
Q7	1	0.0792	0.9208	0.1296	0.50000	0.05	0.77	1.20	TE2	2.98	CU3	2.99	TE2	3.10	TE2
Q8	1	0.1651	0.7460	0.2306	1.00000	0.05	0.76	0.92	TE2	1.80	CU2	1.97	CU1	2.45	CU2
Q9	1	0.5444	0.4556	0.0786	0.50000	0.05	0.72	1.95	CU2	2.13	TE1	2.29	CU1	2.92	CU2
Q10	1	0.3841	0.7681	0.7692	0.50000	0.05	0.72	0.74	TE1	2.00	CU2	2.51	CU3	2.66	CU1
Q11	1	-0.0010	0.7208	0.6734	1.00000	0.05	0.71	1.42	CU3	1.42	TE2	1.85	CU2	2.18	CU3
Q12	1	0.2170	0.7830	0.3187	0.50000	0.05	0.70	1.21	TE2	1.98	CU2	1.98	CU3	2.18	CU1
Q13	1	0.4026	0.8052	0.8665	0.50000	0.05	0.65	1.28	TE1	2.10	CU1	2.11	CU2	2.92	CU3
Q14	1	0.4722	0.3967	0.3183	1.00000	0.05	0.65	0.94	CU2	1.81	CU3	2.00	TE1	2.49	TE2
Q15	1	0.4030	0.8060	0.6869	0.50000	0.05	0.63	1.11	TE1	1.61	CU2	2.20	CU3	2.87	CU2
Q16	1	0.0770	0.9230	0.6511	0.50000	0.05	0.62	1.43	CU3	2.13	TE2	2.67	CU3	3.18	CU3
Q17	1	0.3654	0.6346	0.4190	0.50000	0.05	0.59	1.85	CU2	2.17	CU1	2.45	CU3	2.45	TE1
Q18	1	0.5885	0.6558	0.2985	1.00000	0.05	0.57	1.06	CU2	1.52	TE2	2.18	CU3	2.37	CU3
Q19	1	0.3333	0.6667	0.3143	0.16667	0.05	0.55	1.36	CU1	2.18	CU2	2.71	TE2	3.03	CU3
Q20	1	0.3333	0.6667	0.5252	0.16667	0.05	0.50	1.65	TE1	2.39	CU3	2.62	CU2	2.83	CU2

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

10	15	0.65	6	10	0.69	8	8	0.74	8	12	0.74	10	13	0.75	17	17	0.80	9	13	0.86
17	19	0.88	17	20	0.89	8	18	0.92	2	8	0.93	3	17	0.96	11	18	0.97	14	15	1.01
4	13	1.03	1	6	1.05	4	6	1.06	6	13	1.07	6	6	1.08	14	14	1.09	2	2	1.10
6	15	1.11	1	15	1.12	3	5	1.12	14	18	1.14	12	18	1.17	4	10	1.19	5	19	1.22
10	10	1.26	13	15	1.29	3	18	1.29	2	8	1.29	1	10	1.31	6	10	1.35	5	8	1.36
1	14	1.37	5	18	1.40	10	14	1.40	11	14	1.41	8	11	1.45	5	17	1.47	3	19	1.47
11	16	1.48	2	18	1.49	9	10	1.50	1	20	1.51	19	20	1.52	15	20	1.53	5	12	1.59
8	18	1.60	11	12	1.60	10	15	1.62	3	12	1.62	2	12	1.64	10	13	1.66	12	17	1.66
13	14	1.67	2	7	1.67	12	19	1.67	3	17	1.69	6	14	1.70	9	9	1.70	3	14	1.71
3	20	1.73	13	13	1.73	6	13	1.73	15	15	1.74	3	8	1.75	6	15	1.76	4	9	1.77
5	8	1.80	2	11	1.80	9	14	1.81	2	5	1.82	1	6	1.82	4	15	1.83	6	9	1.85
9	15	1.85	5	5	1.86	1	13	1.87	14	18	1.87	10	20	1.90	5	17	1.91	8	19	1.92
16	16	1.92	7	16	1.94	6	20	1.94	8	11	1.95	17	18	1.97	7	7	1.97	1	17	1.99
1	11	2.00	15	17	2.00	8	14	2.01	6	14	2.02	1	14	2.02	7	11	2.02	18	18	2.03
1	1	2.04	5	14	2.04	7	8	2.05	8	17	2.06	2	9	2.06	1	10	2.07	1	4	2.11
3	11	2.13	15	18	2.14	13	15	2.16	2	9	2.17	18	19	2.17	2	18	2.18	7	7	2.18
9	18	2.19	1	15	2.19	8	17	2.20	3	8	2.20	3	15	2.22	12	20	2.24	14	20	2.24
5	9	2.25	12	17	2.25	3	14	2.26	2	14	2.28	12	14	2.29	18	18	2.30	11	11	2.30
10	14	2.31	2	5	2.31	11	15	2.32	1	18	2.32	15	17	2.32	11	11	2.33	5	9	2.34
1	3	2.35	5	11	2.36	5	20	2.36	1	17	2.36	2	2	2.38	14	15	2.38	2	13	2.39
17	18	2.39	3	5	2.40	7	12	2.40	2	11	2.41	3	3	2.41	14	17	2.41	10	18	2.43
16	16	2.44	16	18	2.44	11	14	2.45	13	18	2.45	9	13	2.45	3	15	2.46	1	9	2.46
9	10	2.47	7	18	2.47	1	12	2.48	2	3	2.48	4	14	2.49	11	11	2.49	5	18	2.50
11	18	2.50	1	16	2.51	8	18	2.52	8	9	2.52	10	17	2.53	9	13	2.55	11	16	2.57
10	11	2.58	6	11	2.58	6	9	2.59	10	14	2.59	2	19	2.60	4	5	2.62	3	3	2.63
5	13	2.63	6	14	2.63	2	4	2.64	14	17	2.64	9	11	2.64	8	17	2.65	1	13	2.65
13	20	2.65	8	14	2.65	13	20	2.65	14	16	2.66	6	17	2.66	8	9	2.66	14	14	2.67
8	16	2.67	6	18	2.68	3	18	2.69	12	18	2.69	4	20	2.69	11	13	2.70	18	20	2.71
17	18	2.71	18	20	2.71	8	8	2.72	13	14	2.72	1	19	2.72	8	14	2.72	10	17	2.72
3	9	2.74	7	16	2.74	11	17	2.75	14	15	2.75	2	13	2.75	12	16	2.75	11	16	2.75
2	13	2.76	2	9	2.76	5	15	2.78	2	16	2.78	2	7	2.79	8	20	2.79	14	18	2.79
6	17	2.82	5	13	2.82	14	17	2.82	5	12	2.82	14	14	2.83	2	6	2.84	3	10	2.85
15	19	2.86	11	18	2.86	11	14	2.86	5	8	2.88	2	17	2.89	3	10	2.89	1	18	2.89
9	18	2.90	12	14	2.90	12	12	2.90	11	18	2.90	8	12	2.90	2	18	2.90	11	14	2.91
3	18	2.92	2	14	2.92	8	16	2.92	7	7	2.94	12	14	2.94	7	11	2.95	9	15	2.95
8	13	2.96	3	11	2.96	14	17	2.97	2	3	2.97	4	19	2.98	8	15	2.98	14	19	2.99
5	10	2.99	14	19	2.99			4	8	2.99										

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Regensburg, März 2003

Daniel Kurowski